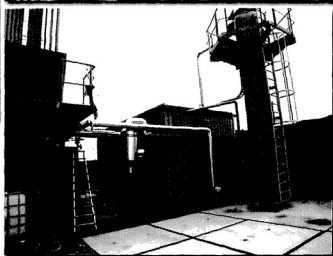
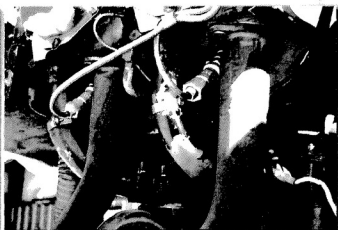
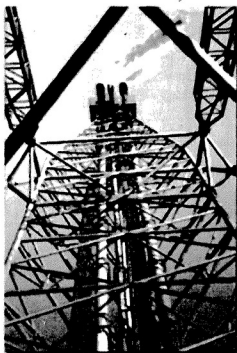


التأكل وتكنولوجيا المياه في حقول البترول والغاز



ترجمة وإعداد
مهندس استشاري

محمد أحمد خليل

SBH

التآكل وتكنولوجيا المياه

في

حقول البترول والغاز

ترجمة وإعداد

مهندس استشاري

محمد احمد السيد خليل

رقم الإيداع: 16068 / 2006

السيد، محمد أحمد
التآكل وتكنولوجيا المياه في حقوق البترول والغاز
ط1- القاهرة : دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع،
2006

ص 304 ؛ 17×24سم.

تتمك 6-642-287-977

1- التآكل وتكنولوجيا المياه
أ. العنوان

© حقوق النشر والطبع والتوزيع محفوظة

لدار الكتب العلمية للنشر والتوزيع / 2006

لا يجوز نشر جزء من هذا الكتاب أو إعادة
طبعه أو اختصاره بقصد الطباعة أو اختزان مادته
العلمية أو نقله بأي طريقة سواء كانت إلكترونية أو
ميكانيكية أو بالتصوير أو خلاف ذلك دون موافقة
خطيه من الناشر مقدماً.

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

50 شارع الشيخ ريحان - الدور الأول - شقة 12

عابدين - القاهرة ☎ : 7954229

E-mail: sbh@link.net



مقدمة

لقد تناول هذا الكتاب بأسلوب علمي مبسط مشاكل التآكل والمياه في حقول إنتاج البترول والغاز. وقد تم معالجة هاتين المشكلتين معاً لسببين. أولهما أن كل التآكل الذي يحدث في معدات الإنتاج يكون أساساً في وجود الماء السائل. لذلك كان من الضروري بعض المعلومات عن خواص المياه وتفاعلاتها لمعرفة كيف وأين يحدث التآكل. رغم أن نظم صرف المياه ونظم حقن المياه لها مشاكل أخرى بالإضافة إلى التآكل، إلا أن العاملين القائمين على برنامج الحماية من التآكل يجب أن يتعاملوا مع مشاكل تداول المياه كذلك. ولهذا فإن هذا الإصدار الذي أعده المؤلف دليل على الخبرة العلمية والعملية في حقول آبار البترول والغاز. ولقد كان هذا هو الدافع إلى ترجمته لإثراء المكتبة العربية وإفادة العاملين في حقول البترول والغاز وذلك لندرة الإصدارات في هذا المجال.

وقد أعد هذا الكتاب في بابين حيث تناول الباب الأول موضوع التآكل في عشرة فصول والباب الثاني تكنولوجيا المياه في خمسة فصول وموضوعاتها موضحة في فهرست الموضوعات.

تم نشر هذا الكتاب في عام 1992م بواسطة جمعية الاستشارات الدولية للزيت والغاز في ولاية أوكلاهوما الأمريكية.

الحماية من التآكل لحقول آبار البترول والغاز

الفصل الأول : حدوث التآكل وعوامل بسيطه

الفصل الثاني : أساسيات طرق الحماية من التآكل

الفصل الثالث : المثبطات الكيماوية

الفصل الرابع : الحماية الكاثودية

الفصل الخامس : التغطية للحماية والبلاستيكات

الفصل السادس : إزالة الغازات العدوانية (كيمياوياً وميكانيكياً)

الفصل السابع : اختيار المواد .. اعتبارات التصميم والتداول

الفصل الثامن : الطرق الخاصة بالحد من التآكل فى عمليات إنتاج البترول

الفصل التاسع : التحكم فى التآكل فى مشروعات زيادة الانتاج

الفصل العاشر : الكشف عن التآكل ورصده

الفصل الأول

حدوث التآكل وعوامل تنشيطه

مقدمة :

يوصف التآكل عادة بأنه الإتلاف للمادة، ويكون عادة في المعدن وذلك بالتفاعل مع المجال الملاصق. في هذه الدراسة سوف يتم تناول الصلب المعرض للماء. الموجود في كل حالات العدوانية التي نقابلها في عمليات إنتاج البترول. والنتيجة النهائية يمكن أن في ثقب خط التدفق أو في خزان، أو ثقب في دافع الطلمبة أو شرخ في جلبية (Collar) عامود الحفر.. الخ. في حالة تفهم كيفية حدوث عمليات التآكل فإنه يمكن الوصول إلى طرق ووسائل إيقافه ومنع حدوثه مستقبلاً.

في الفصل الأول سيتم تناول الآليات الأساسية والتفاعلات التي تحدث أثناء عمليات التآكل، بما يمكن من توفير معرفة كل طرق الحماية من التآكل التي سيتم تناولها في الفصول التالية.

الطاقة اللازمة لحدوث التآكل :

من المعروف أن الماسورة هي عبارة عن قطعة معدنية بها ثقب. إذا حدث وجود ثقب آخر بعد استخدام الماسورة لفترة ما، فإن ذلك يعني وجود حالة تآكل. ولكن كيف ولماذا وجد هذا الثقب الغير مرغوب فيه هذا؟ فلنعمل ثقب في جدار الماسورة فإنه يلزم استخدام الطاقة من مصدر ما. والتآكل كذلك يتطلب انتقال الطاقة لعمل هذا الثقب الغير مرغوب فيه. ولكن من أين أتت هذه الطاقة؟ والإجابة هو التعريف الذي سبق ذكره أي هو تفاعل المعدن مع المجال الملاصق. كلا من المعدن والبيئة الملاصقة يمكن أن يوفر الجهد اللازم لحدوث التآكل.

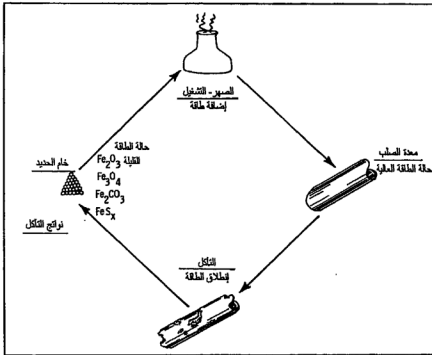
الطاقة العالية في المعادن :

يمكن تفهم التآكل بأنه النتيجة الطبيعية للطاقة المحتجزة في المعدن عند استخلاصه وتصنيعه. وهذا موضح في الشكل (1/1). الحديد والمعادن المشابهة يوجد في الطبيعة في شكل متحد مثل الأكاسيد، الكربونات، السلفيدات، الخامات هي عادة

مستقرة ولا تتوب في المياه. لتحويل الخام إلى المعدن النقي المفيد فإن ذلك يتطلب إضافة طاقة. لذلك فإن المعادن المستخلصة من الخامات تكون ذات محتوى عالي من الطاقة (أو في حالة غير طبيعية) مقارنة بخاماتها الطبيعية. لذلك فإنه يوجد ميل طبيعي للمعدن النقي ليعود ثانياً إلى الشكل المتحد الموجود في الطبيعة ويحدث هذا من خلال التفاعل مع الرطوبة، ثاني أكسيد الكربون، كبريتيد الهيدروجين والأكسجين ومكونات أخرى موجودة عادة في الجو والتربة والماء وفي مسارات العمليات. المعادن المختلفة لها استعداد مختلف للتحويل إلى الشكل الثابت المتحد. هذه الاختلافات تستخدم في توقع حدوث التآكل ومقاومة التآكل.

انتقال الطاقة أثناء التآكل :

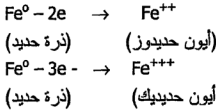
لمعرفة كيفية انتقال الطاقة بين المعدن والبيئة الملاصقة أثناء عملية التآكل، فإنه يلزم معرفة شكل الطاقة . الوحدة الأساسية للطاقة يمكن اعتبارها الشحنة الكهربائية على أصغر جسم للمادة وهذه الشحنة تسمى الإلكترون (Electron).



شكل (1/1) دورة الطاقة للحديد

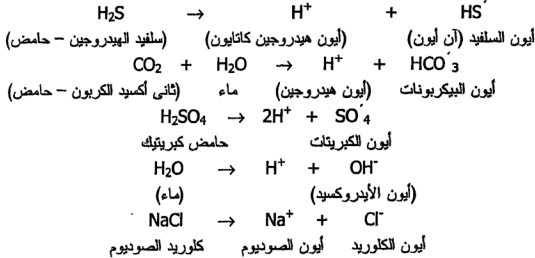
الالكترونات هي جسيمات ذات شحنة سالبة التي تكون جزء من كل الذرات (Atoms) التي تكون العناصر الطبيعية. الالكترونات عموماً لا توجد منفردة وليس لها

كتلة. يعبر عن الإلكترون بالرمز (e). وتتم حركة الالكترونات بسهولة خلال المعادن وهذه الحركة تسمى الكهرباء (Electricity). الذرات (Atoms) هي أصغر الجسيمات لكل عنصر وهي من نواة كثيفة موجبة الشحنة محاطة بالالكترونات. عندما تفقد ذرة المعدن إلكترون واحد أو أكثر فإن المتبقى يسمى أيون (Ion) وله شحنة موجبة (ذلك لفقد شحناتها السالبة).



الأيونات موجبة الشحنة تسمى الكاتايونات (Cations).

العناصر الغير معدنية تكون أيونات سالبة الشحنة (آن أيونات - Anions) عادة يتحلل الأملاح أو الأحماض في المحلول مثال :

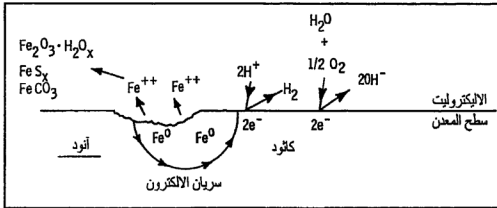


وجود أيون يحمل شحنة كهربية في المحلول في الماء تمكن الماء من أن يكون موصلًا لكهرباء. والمحلول يسمى الإليكتروليت (Electrolyte).

التآكل في البيئة المائية يتضمن انتقال الطاقة بواسطة (1) سريان الإلكترون خلال المعدن و (2) سريان مساوى للشحنات الكهربية بتحريك الأيونات في الإليكتروليت. لهذا السبب فإن التآكل يسمى التآكل الكهروكيميائي (ملحق أ).

خواص خلية التآكل الأساسية :

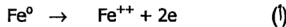
يمكن شرح طبيعة التآكل الكهروكيميائي بالمخطط الذى يوضح خلية التآكل فى الشكل (1/2). الشكل يوضح سطح قطعة من الصلب ملتصقة بالماء (الإليكتروليت) المحتوى على أيونات حاملة للشحنة. انتقال الشحنة بين سطح المعدن والإليكتروليت هو تفاعلات نصف خلية (Half Cell Reactions) نظراً لطبيعة تفاعل نصف الخلية الكهربى فإن هذه التفاعلات تحكمها القوانين الكهربائية. (الشكل 1/2) يوضح سطح قطعة الصلب الملتصقة بالماء (الإليكتروليت) المحتوى على أيونات حاملة لشحنة كهربية. فقد للمعدن من السطح يحدث عند مساحة محلية تسمى الأنود (Anode). عند الأنود تتحول ذرات الحديد المتعادلة Fe^0 إلى أيونات الحديدوز Fe^{++} التى تذهب وتذوب فى المحلول. هذا يتم أولاً ذلك لأن الحديد النقى نسبياً يكون عند مستوى عالى من الطاقة وله قيمة جهد إذابة كبير أو استعداد للإذابة.



شكل (1/2) توضيح لخلية التآكل الأساسية

لفاعلات نصف الخلية الأنودي (Anodic half cell reactions)

مع تكون كل أيون حديد Fe^{++} ، فإنه يترك عدد (2) الكترونات ($2e$) حاملة للشحنة الكهربية السالبة فى المعدن وبذا تعطى المعدن شحنة سالبة صغيرة. تفاعل النصف خلية هو

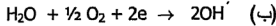


ذرة الحديد التى تفقد الكتروناتها يقال أنها تأكسبت ذلك رغم عدم مساهمة الأكسجين. استمرار تفاعل الأكسدة الأنودية (فقد الإلكترون) يعمل على إحداث

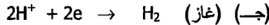
الحديدوز المذاب Fe^{++} قرب سطح الأنود. في حالة عدم وجود سبب لإزالة Fe^{++} فإن تفاعل الأنود يبدأ في التبطيء، بالإضافة إلى أن الإلكترونات الزائدة يجب أن تزال من قرب الأنود من أجل استمرار العملية. في عمليات إنتاج البترول عادة توجد مواد معينة في الماء التي تكون رواسب غير مذابة مع الحديد، وبذا يزيله من المحلول. المواد العادية من هذه هي الأكسجين، كبريتيد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون في المحلول تتفاعل هذه الغازات مع الحديد، كما هو موضح في الجانب الأيسر من الشكل (1/2) لتكوين أكاسيد الحديد المائية أو الصدأ ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$)، سلفيد الحديد (FeS) أو كربونات الحديد ($FeCO_3$). وبذا تزال أيونات الحديد المذابة مع استمرار تفاعل الأنود. وانطلاق الكترولونات الزائدة قريبا من الأنود يحدث ضغط كهربى أو جهد (Potential). وهذا يسمى جهد نصف الخلية عند قياسه بالنسبة لقطب نصف خلية قياسى.

تفاعلات نصف الخلية الكاثودية : (Cathodic Half Cell Reactions)

بسبب وجود هذا الجهد الكهربى، فإن الإلكترونات الزائدة تتحرك بعيداً عن الأنود خلال المعدن إلى نقطة حيث يمكن معادلة شحنتها أو أن تؤخذ. اكتساب الإلكترونات في التفاعل الكيميائى أو الكهروكيميائى يسمى اختزال (Reduction) والمواد التى تكتسب الإلكترونات يقال أنها اختزلت. المكان على سطح المعدن حيث يحدث الاختزال يسمى الكاثود (Cathode) والعملية التى تتم هى تفاعل نصف الخلية الكاثودية. في الشكل (1/2) توضيح لتفاعلين بالاختزال الكاثودى (المستهلك للأكسجين). الأكسجين المذاب يتم اختزاله عند الكاثود لتكوين أيونات الإيدروكسيد.



في حالة عدم وجود الأكسجين ومع وجود حامض مثل H_2S أو CO_2 ، فإن التفاعل الكاثودى الذى غالباً ما يحدث هو اختزال أيونات الهيدروجين إلى الهيدروجين الجزيئى (Molecular).



تراكم الهيدروجين الجزيئى (غاز الهيدروجين) على الكاثود يبطئ من العملية الكاثودية.

تفاعلات الأكسدة – الاختزال:

(Oxidation – Readuction (Redox) Reactions)

من المهم تفهم طبيعة الأكسدة الأنودية والاختزال الكاثودية. تفاعلات نصف الخلية عند الأنود تسمى تفاعلات الأكسدة بسبب فقد شيء ما أو إطلاق الإلكترونات. حيث تفقد ذرات الحديد Fe^0 عدد (2) الإلكترون لتتكون أيونات الحديدوز (Fe^{++}). لذلك فإن ذرات الحديد يقال أنها قد تأكسدت. أيونات الحديد Fe^{++} التي تكونت بأكسدة ذرات الحديد يمكن أن يحدث لها أكسدة تالية بسهولة. فمثلاً، في حالة وجود أكسجين الهواء الجوي مذاباً، فإن أيونات Fe^{++} (الحديدوز) تتأكسد إلى أيونات الحديدك (Fe^{+++}) وذلك بإعطاء الإلكترونات إلى الأكسجين لتكوين أكسيد الحديد أو الصدا.



في الشكل (1/2) يمثل الصدا بالمعادلة $Fe_2O_3-H_2Ox$ والذي يعني أن هناك تغيير في كمية الماء المتحد مع الصدا المتكون في وجود الماء. في كلا المعادلتين (أ)، (ب) تحدث أكسدة للحديد لأنه يطلق الإلكترونات.

صدا الحديد يشار له كأكسدة أو تآكل الأكسدة لتمييزه عن باقي أشكال التآكل التي تحدث عند عدم وجود الأكسجين فمثلاً، في الماء الخالي من الهواء المحتوى على H_2S فإن تفاعل التآكل الكلي يمكن توضيحه كالآتي :



في هذا المثال، فإن الحديد يتأكسد ذلك رغم عدم وجود الأكسجين، تتم الأكسدة من خلال تحول المحلول في شكل أيونات Fe^{++} والذي يتحد بسرعة مع H_2S ليكون سلفيد الحديدوز (FeS) الغير مذاب. لاحظ في هذه الحالة، أن خطوة الأكسدة التالية لتحويل Fe^{++} إلى Fe^{+++} لا تحدث كما في حالة وجود الأكسجين.

في حالة أن يكون جهد الأكسدة الكهربائية (الاستعداد لإطلاق الإلكترونات) مرتفعاً بما فيه الكفاية، يمكن أن تحدث تفاعلات أكسدة أخرى عند أسطح الأنود، فمثلاً، ذرتين أكسجين في الماء ($2H_2O$) يمكن أن تتأكسد عند الأنود إلى الأكسجين الغازي الجزئي وذلك لإطلاق للإلكترون واحد لكل. أيونات الكلور (Cl^1) في الماء المالح يمكن أن تتأكسد بالمثل إلى غاز الكلور (Cl^2).

كما سبق شرحه، فإن الإلكترونات التي تنطلق بتفاعلات الأكسدة تتحرك بعيداً خلال المعدن الموصل إلى أماكن أخرى حيث تؤخذ أو تستهلك. في المعادلة (ب) تم استهلاك الإلكترونات بالتفاعل مع الأكسجين في الماء لتكوين أيونات الإيدروكسيد. في المعادلة (ج) فإن الإلكترونات استهلكة بالتفاعل مع أيونات الهيدروجين لتكوين غاز الهيدروجين، كلا هذين هو تفاعلات اختزال ذلك بسبب استهلاك الإلكترونات. يمكن أن تحدث تفاعلات اختزال أخرى ولكن هذين هما الأكثر شيوعاً في تآكل معدات حقول البترول بعد كل هذه المعلومات يمكن توضيح معنى تعريفيين :

- (1) الأنود هو المكان أو القطب حيث تحدث تفاعلات الأكسدة (فقد الإلكترونات).
- (2) الكاثود هو المكان أو القطب حيث تحدث تفاعلات الاختزال (استهلاك الإلكترونات) لا يحدث فقط في المعادن عند استمرار تفاعل الاختزال.

الخواص الكهربائية لخلايا التآكل :

خلية التآكل تتكون من قطبين نصف بطارية (Two Half Cell Electrodes) وهما (الأنود والكاثود) المغمورين في الإليكتروليت ومتصلين بممر معدني، كما هو موضح في الشكل (1/3) مساحات الأنود والكاثود (الأقطاب) يمكن أن تكون قطعة معدن واحدة أو معدنين منفصلين متصلين بموصل كهربى.

أيونات المعدن تترك الأنود عن طريق الإليكتروليت، ولكن الإلكترونات تتحرك من الأنود إلى الكاثود عن طريق موصل معدني. الأنود يحدث له التآكل ولكن الكاثود تحدث له الحماية من التآكل. المعادن الثمينة (الأقل نشاطاً) مثل البلاتين وبعض المواد الغير معدنية مثل الكربون يمكن أن تعمل كأنودات (استمرار تفاعلات الأكسدة) بدون التآكل.

سريان تيار الإلكترونات هو نتيجة لفرق الجهد (ΔE) ما بين الأنود والكاثود. فرق الجهد هذا (يسمى كذلك الفولت أو قوة الدفع الكهربى) التي تنتج من (1) اختلاف في الأقطاب (2) اختلاف المجال الملاصق حول الأقطاب أو (3) كليهما.

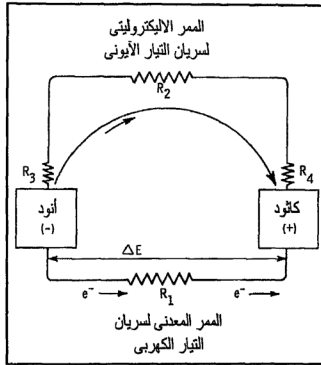
كمية التيار المتدفق في خلية التآكل (وبالتالي كمية التآكل عند الأنود) تتوقف على قيمة فولت الدفع (Driving Voltage) وإجمالي المقاومة المؤثرة أو إعاقه سريان التيار في الخلية. العلاقة بين هذه الوحدات في دائرة كهربية بسيطة مكونة من موصلات معدنية يعبر عنها بقانون أوم.

$$I = \frac{E}{R} \text{ or } E = IR$$

حيث I = التيار بالأمبير.

E = الجهد أو قوى الدفع الكهربى (EmE) بالفولت.

R = المقاومة بالأوم.



شكل (1/3) مخطط لتمثيل خلية التآكل كخلية كهربية

لاحظ في الشكل (1/3) وجود أربع دوائر مقاومات.. المقاومات الحديدية (Boundary Resistances) R_4 & R_3 هي حقيقة مقاومات ظاهرة أو مؤثرة على سريان التيار بسبب كلا من طبقات السطح (Surface films) وإعاقة كلا من تفاعلات الأنود والكاثودية الذى تم مناقشتها (ملحق أ). في عمليات الحماية من التآكل عملياً فإن إجمالى مقاومة الخلية تؤخذ كإجمالى لكل المقاومات.

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$$

حيث :

R_1 = مقاومة الممر المعدنى (يكون عادة منخفض وبذلك يمكن إهماله).

R_2 = مقاومة الممر الإلكتروني.

R_3 = المقاومة الظاهرة أو المقاومة الحدية المؤثرة عند الأنود.

R_4 = المقاومة الظاهرة أو المقاومة الحدية المؤثرة عند الكاثود.

جهود القطب واتجاه تدفق التيار:

(Electrode Potentials Direction of Current - Flow)

الفرق في جهد القطب (ΔE) بين الأنود والكاثود هو مقياس لدفع الفولت (Driving Voltage) المتاح لإحداث سريان التيار وبذا يحدث التآكل. كلا من الأقطاب يحدث جهود نصف خلية التي تعتبر متضادة في الاستقطاب (Opposite in Polarity) بالنسبة لكل منهما للآخر، أي أن أحدهما يكون موجبا (+) والآخر يكون سالبا (-) طبقاً للتقليد الحديث، فإن الأنود في خلية التآكل يعتبر سالب (-) بالنسبة للكاثود (+).

معظم مراجع التآكل العملي تناقش سريان التيار الكهربائي من الأنود إلى الكاثود خلال الإليكتروليت. وهذا موضح كسريان تيار تقليدي في الشكل (1/3) والاتجاه يكون بالعكس بالنسبة لسريان الالكترونات في المعدن. طبقاً لمبدأ سريان التيار فإن التآكل يحدث حيث يترك التيار المعدن. عند إعادة دخول التيار فإن التآكل يمكن منعه. لذلك فإنه عند قراءة الكتب والمراجع عن التآكل فإن الاتجاه التقليدي لسريان التيار وليس سريان الالكترونات يتم أخذه في الاعتبار وافترضه طالما لم يتم توضيح عكس ذلك من المهم معرفة أن علامة الفولت (+ أو -) للأنودات والكاثودات هي لاختيارية تماماً وهي تعني فقط بالنسبة لفولت قياسي (Reference Voltage) جهود كلا القطبين أو نصفى الخلايا يمكن أن يكون سالبا (-) بالنسبة للقطب القياسي. ذلك حيث له أقل جهد سالب يعتبر موجبا بالنسبة للآخر. أنه الفرق (ΔE) بين جهود القطب (نصف الخلية) الذي له أهمية في مجال التآكل.

استقطاب الأقطاب (Polarization of Eletrodes)

فرق الجهد (ΔE) بين الأنود والكاثود ليس قيمة ثابتة ويمكن أن يتغير بسهولة. فمثلاً، بالإشارة إلى الشكل (1/3) فإن المقاومات الحدية R_3 ، R_4 يمكن أن تزداد بالتغيرات الكيميائية التي تحدث على أقطاب الأنود والكاثود عند حدوث التآكل. ما تم سابقاً توضيح تراكم أيونات Fe^{++} قريباً من الأنود وجزئيات غاز الهيدروجين قرب الكاثود يعمل على خفض معدل التآكل. الخفض يعود إلى التغيرات في فولتات نصف

الخلية حيث يصبح الأنود أقل سلباً والكاثود أقل موجباً والفرق بينهما ينخفض. هذا التغير في جهد فولت نصف الخلية يسمى الاستقطاب. مع استمرار التأكل، فإن كلا من الأنود والكاثود يميل إلى الاستقطاب، ولكن ليس بالتساوي. بسبب تأثيرات الاستقطاب فإن فرق الجهد وكمية سريان التيار منخفض. سيتم فيما بعد مناقشة كيف أن تأثير الاستقطاب يمكن أن يقلل من التأكل وكذلك استخدامه في الأجهزة الإلكترونية لقياس معدلات التأكل.

خلايا التأكل الناتجة عن اختلافات الأقطاب:

(Corrosion Cells Created By Differences In Electordes)

لقد تم توضيح أن القوة الدافعة أو الفولت في خلية التأكل ينتج عن (1) الاختلافات في أقطاب الأنود والكاثود (2) الاختلافات في بيئتهم الملامسة (3) كلا الحالتين في نفس الوقت. الحالة (1) الاختلافات في الأقطاب، يمكن اعتبارها السبب الأساسي أو المحرك لتآكل المعدن في معظم الحالات. وهذا نتيجة أن المعادن الصناعية في حالة غير متجانسة ومتغيرة في المكونات والخواص الطبيعية. على التدرج المجهري، يلاحظ الصلب العادي أنه يكون من بلوراث أو حبيبات من حديد نقي نسبياً (Fe) مع تداخلت من كربيد الحديد FeC. كذلك توجد معادن أخرى أو مركبات معدنية بكميات مختلفة طبقاً لنوعية ودرجة معدن الصلب. في خلال البناء الشبكي للصلب توجد شوائب مختلفة صغيرة وكبيرة من أكاسيد وسلفيدات لمعدن. الأسطح تكون مغطاة عادة بقشور (Mill scale) (Fe_3O_4) أو نواتج التأكل الأخرى. هذه الاختلافات في المكونات هي التي تسبب وجود خلايا محلية من الأنود والكاثود.

كذلك فإن المعالجة الحرارية والتاريخ الميكانيكي لقطعة أو مساحة من الصلب تكون السبب في كونها مختلفة عن القطع الأخرى. فمثلاً، يكون جزء التوصيل من خط المواسير مختلف عن جلبه التوصيل. الصلب عالي القوة له اختلافات في بناء البلورات، وفي المكونات الكيميائية والخواص الطبيعية مقارنة بالصلب منخفض القوة. كل هذه العوامل هي التي تؤثر إذا كانت قطع معينة من الصلب، أو حتى نقطة واحدة على قطع من الصلب ستكون أنودية وتتآكل في مجال ملاصق معين.

. والأسباب التالية هي التي توضح لماذا يبدأ التأكل لمعدن معين أو بعض أجزاء منه حيث أن جهد إذابتها يكون أعلا من ذلك لشيء آخر له اتصال كهربى معها. حبيبة الحديد النقي (Fe) لها جهد إذابة أعلا من حبيبة مجاورة من كربيد الحديد (Fe_3C) فهي

تكون الأنود في خلية تآكل صغيرة، وذلك في حالة غمر كليهما في إلكتروليت كذلك فإن وصلة ماسورة نظيفة جديدة وضعت في خط مواسير قديمة مغطى بنواتج التآكل يصبح الأنود في خلية تآكل كبيرة. جلبة التوصيل من الصلب الموضوعه في خط مواسير النحاس تصبح أنودية في الحال وسوف تتآكل بمعدلات أعلا عن المعدل العادي ذلك بسبب الالتصاق مع النحاس الكاثودي.

كل ما سبق هو أمثلة للتآكل الناتج عن عدم التماثل للأقطاب. وهذا النوع من التآكل يسمى التآكل الجلفني (Galvanic Corrosion).

التسلسل للجهود النسبي أو جهود المحلول للمعادن :

Tabulation of Relative EMF/s or Solution Potentials of Metals

في المراجع العلمية التي تختص بالكيمياء توجد جداول لمختلف المعادن بترتيب طبقاً لنشاطها الكيميائي أو الاستعداد للتآكل. هذه الجداول يمكن استخدامها للمساعدة في شرح عملية التآكل وكذلك للمساعدة في توقع أى المعادن سيكون احتمال تآكله في مجال معين. ولكن هذه الجداول يمكن أن تسبب إرباك لغير المختص بما يتطلب استخدامها بحرص.

تم إعداد الجدول (1/1) خصيصاً لتوضيح جهود القطب. قيم الجهد (أعداد الفولت) هي أمثلة باستخدام أقطاب قياسية أربع مختلفة.

المحلول القياسي أو جهود الأكسدة، E_o ، في الجدول (1/1) تم قياسها بمعادن منفردة ملتصقة مع محلول قياسي محتوي على أيونات لنفس المعدن وفي ظروف مسيطر عليها بإحكام. قيم هذه الجهود بتغير طبقاً لنوع، تركيز، ودرجة حرارة المحاليل التي تتعرض لها المعادن. فمثلاً، فإن جهد الزنك يمكن أن يتحرك إلى أسفل جهد الحديد في التسلسل وذلك عند تسخين الزنك ومحلول الزنك إلى درجة حرارة حوالي 80° م. الكروم في حالة المناعة (Passive State) يكون له جهد أقل في السلبية أو أكثر ندرة عن ذلك للحديد. عموماً للنشاط أو استعداد المعادن للتآكل يقل عند التحرك إلى أسفل في التسلسل. المعادن عند أعلا جدول التسلسل تذوب في المحلول بسهولة نسبياً. معدن الصوديوم تلقائياً يتحد في الحال وبسرعة مع الماء. بمعنى آخر، معدن الصوديوم يتآكل بمعدل سريع جداً مقارنة بالحديد والمعادن الأخرى التالية إلى أسفل في التسلسل.

فبعد نهاية التسلسل سجد البلاتين والذهب. هذه المعادن لا تنوب (أي لا تتآكل) حتى في الأحماض القوية جداً. المعادن في نهاية التسلسل هي التي تسمى المعادن الثمينة (Noble – Metals) وتوجد في الطبيعة في الحالة المعدنية النقية.

عند استخدام نوعين مختلفين من المعادن كأقطاب في خلية تآكل، فإن المعدن الأعلى في الجهد يكون أنودي ويتآكل. والمعدن الآخر الكاثود عادة لا يحدث له أي ضرر مطلقاً بعد الفاصل بين المعادن في التسلسل، كلما زاد جهد الخلية كلما زاد الاستعداد للتآكل عند التوصيل الكهربى لكلا المعدنين.

المعدن الأعلى في التسلسل يمكن أن يحل محل آخر له جهد أقل E_0 من المحلول. فمثلاً قطعة من الحديد أو النيكل موضوعة في محلول مائي من كبريتات النحاس سوف تنوب في المحلول بدلاً من النحاس، والنحاس سوف يترسب على الحديد أو النيكل كطبقة تغطية معدنية (Metallic Coating). الزنك في محلول مخفف من حامض معدي سوف يحل بسرعة محل الهيدروجين (كجزئيات هيدروجين) من المحلول. لاحظ أن المعادن أعلا الهيدروجين في التسلسل لها قيمة E_0 سالبة بينما تلك إلى أسفل لها قيم E_0 موجبة. قطب الهيدروجين القياسي (ملحق 1 أ). كما ذكر سابقاً القيم العددية والاستقطاب (علامة + أو -) لجهود القطب الموضحة في الجدول (1/1) لها معنى فقط بالعلاقة إلى بعض الأقطاب القياسية. فمثلاً، في خلية تآكل مكونة من قطب من الحديد وقطب من النحاس مغمورين في البكتروليت وموصلين بموصل معدني، فإن الحديد يكون سالباً (الأنود) بالنسبة للنحاس وفرق الجهد الأولي (ΔE) هو حوالي 0.78 فولت محسوبة كالآتي :

$$0.44 - (+ 0.34) = 0.78 \text{ Volts}$$

$$(\text{Iron } E_0) \text{ Copper } (E_0) \quad (\Delta E)$$

مع تقدم التآكل فرق الجهد ΔE يقل بسبب تأثيرات الاستقطاب.

التصاق المعادن الغير متماثلة : (Dissimilar Metal Couples)

في حالة التصاق معدنين مختلفين من بين قائمة التسلسل في نفس المحلول، فإن المعدن الأعلى في التسلسل عادة سوف يتآكل بمعدل أعلا عما لو كان لم يحدث له التصاق. في نفس الوقت، المعدن الأكثر ندرة (الأقل نشاطاً) يتآكل بسرعة أقل وأحياناً لا يتآكل كلية. هذا يسمى التأثير الجلفني أو تأثير المعادن الغير متماثلة. كلما زاد الاختلاف في جهد المحلول للمعدنين، كلما زادت تلك التأثيرات. لهذا السبب فإن

المعادن ذات الفواصل الكبيرة في التسلسل يجب عدم التصاقها إلا في حالة القصد من تضحية أحد هذه المعادن النشطة مثل الألومنيوم أو الزنك أو المغنسيوم لحماية قطع هامة لمعدة. عملية التضحية هذه تسمى الحماية الكاثودية. وهي السبب في جلفنة الصلب وتوصيل المغنسيوم مع المواسير المدفونة.

عند التعامل مع الالتصاق للمعادن الغير متماثلة والمختلفة، يكون من المهم معرفة تأثير حجم القطب. مسمار من الحديد في لوح من النحاس سوف يتآكل بسرعة كبيرة ذلك لأن كل التيار سوف يتم تركيزه على الأنود الصغير نسبياً، حيث كثافة التيار عالية، عند تغيير أحجام الأقطاب (حديد كبير، نحاس صغير)، فإن التأثير الجلفني سوف ينتشر على السطح الكبير للأنود والتلف سوف يكون أقل التركيز.

البيانات في الشكل (1/4) يوضح تأثير مساحة سطح الكاثود إلى الأنود في التصاق الحديد/ النحاس المعرض لمحلول كلوريد الصوديوم 3% مع التهوية. لوح الحديد المعرض منفرداً لمحلول الملح المهوا يتآكل بمعدل 500 مليجرام/ الديسيمتر المربع في اليوم عند الالتصاق بلوح من النحاس بحجم أكبر 20 ضعف فإن لوح الحديد يتآكل بمعدل 600 مليجرام/ الديسيمتر المربع في اليوم.

جدول (1/1) القيم النسبية لجهد الأقطاب الفردية

(Relative Single Electrode Values)

المعدن	الأيون	EO (1)	SCE (2)	Cu/CuSO ₄ (3)	Ag/AgL (4)
الصوديوم	Na ⁺	2.71 -			
المغنسيوم، سبيكة المغنسيوم 6%	Ng ⁺⁺	2.37 -	- 1.62	1.6 -	1.1 -
الألومنيوم وسبيكة الألومنيوم (5% زنك)	AL ⁺⁺⁺	1.66 -	0.9 -	0.8 -	0.7 -
الزنك	Zn ⁺⁺	0.76 -	1 -	1	0.9 -
الكروم	Cr ⁺⁺⁺	0.74 -			
الحديد	Fe ⁺⁺	0.44 -	0.7 -	0.6 -	0.5 -
الصلب المطاوع (به صدا)				-0.2 إلى -0.4	صفر إلى -0.3
النكل	Ni ⁺⁺	0.25 -	0.3 -		
القصدير (Tin)	Sn ⁺⁺	0.14 -			
الرصاص	Pb ⁺⁺	0.13 -	0.2 -		
الهيدروجين	H ⁺	صفر			
الكربون (غير معدني)			0.3 +	0.3 +	
النحاس	Cu ⁺⁺	0.34 +		0.5 +	
الفضة	Ag ⁺	0.8 +			
البلاتين	Pd ⁺⁺	0.12 +	0.2 +		
الذهب	Au ⁺⁺	1.5 +			

جهد الأكسدة أو المحلول القياسي مقابل قطب الهيدروجين القياسي (SHE).

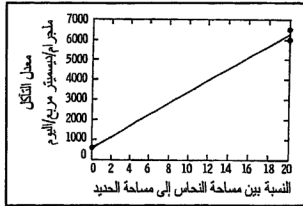
قطب كالوميل المشبع في ماء البحر (Calomel Electrode).

قطب النحاس/كبريتات النحاس.

قطب الفضة/كلوريد الفضة.

الجنول (1/2) تم اعاده كدليل لحدوث التآكل لالتصاق المعدات ذات الجهود المختلفة، عند تناول

التصاق المعادن في حالة الالتصاق الموجودة في الجدول بالرمز (N6) لا يتم عملها.



شكل (1/4) تأثير مساحة الكاثود إلى الأنود عند التصاق الحديد/ النحاس

المعرض لمحلول كلوريد الصوديوم الموهوا

هذه الموضحة كموضع سؤال (Questionable) يمكن عملها وإجراءها على إحدى أجزاء معدن آخر يمكن استهلاكه بدون نتائج خطيرة على البيئة. التوصيلات الموضحة (ok) يمكن استخدامها بكفاية ولكن هذا لا يعنى عدم فشلها. البيانات الموضحة في الجدول (1/2) هي كدليل فقط والمستخدم يجب أن يفترض كل مخاطر الاستخدام ويتوقعها.

بعض الأماكن الأكثر أهمية لإيجاد التصاق معادن غير متماثلة في معدات حقول البترول هو في ظلمبات الأعماق، فوهة البئر (Wellhead)، ظلمبات المياه المالحة (Brine Pumps). في الأخير عادة يتم تركيب رأس الظلمبة من البرونز أو النيكل المقاوم على جسم الظلمبة من الصلب الكربوني. الاتصال مقبول من الناحية الجلفنية طبقاً للجدول (1/2) في حالة المساحة النسبية (للصلب الكربوني) الكبيرة. عند وجود الالتصاق الجلفني (معدن غير متماثل) وتغطية جزء واحد من المعدة، فإنه سوف يكون معدن كاثودى. لا يتم تغطية الأنود ذلك لأن كثافة التيار سوف تكون عالية جداً عند مناطق الثقوب أو تقويزات الطلاء للتغطية ولذلك يمكن أن يحدث تآكل بقبى مركز (Concentrated Pitting).

الشكل (1/5) يوضح التآكل الجلفني الحاد لقلب الألومنيوم (Al Core) لمكبس حر خفيف الوزن يستخدم لتفريغ الماء المالح في بئر إنتاج الغاز بالضغط المنخفض. الطرف الحاد وجسم القيسون الخارجي من الصلب لا يتآكل لأن الصلب تم حمايته لكونه الكاثود في التصاق معدن الألومنيوم الغير متماثل.

الجدول (1/1) يوضح الفرق الكبير في الجهد الذى يوجد بين نوعين من المعدن مختلفين كيميائياً. ولكن قطعيتين من الصلب ذات المكون الكيميائى الواحد يمكن أن تكونا خالية تآكل جلفانية وذلك في حالة اختلاف الظروف الطبيعية لواحد منهما عن الآخر الآتى بعض الأمثلة:

(Metals with Different Microstructure)

(مشاكل تأثير التصاق معدنين في ماء البحر عند 25 م)

[illegible]

N6	ok	ok	ok	N6	N6	N6	ok	-	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	L	تبيك/تحمض (70/30)
ok	N6	N6	-	N6	N6	N6	-	ok	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	S	
N6	?	?	-	N6	N6	N6	-	ok	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	E	
N6	Ok	Ok	-	N6	N6	N6	-	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	L	
ok	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	-	Ok	N6	N6	N6	S	تبيك معلوم 1.2
?	Ok	Ok	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	-	N6	N6	N6	N6	E	
Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	N6	Ok	N6	Ok	Ok	-	N6	N6	N6	N6	L	
Ok	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	-	Ok	N6	N6	N6	S	تحمض
N6	?	N6	?	N6	N6	N6	?	?	N6	N6	-	N5	N6	N6	N6	E	
N6	Ok	N6	?	N6	N6	N6	?	?	N6	N6	-	N6	N6	N6	N6	L	
Ok	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	-	Ok	N6	N6	N6	S	برس لوبرونز
N6	N6	N6	?	N6	N6	N6	?	?	N6	N6	-	N6	N6	N6	N6	E	
N6	Ok	N6	?	N6	N6	N6	?	?	N6	N6	-	N6	N6	N6	N6	L	
Ok	N6	?	-	-	-	-	Ok	Ok	N6	N6	?	Ok	N6	N6	N6	S	صلب مقاوم 304

N6	?	N6	-	N6	?	?	N6	?	N6	?	N6	Ok	N6	N6	E	
N6	?	N6	-	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	L	
Ok	-	Ok	?	N6	N6	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	N6	Ok	N6	N6	S	صليب مقاس 316
N6	-	?	N6	N6	N6	?	N6	N6	N6	N6	N6	Ok	N6	N6	E	
N6		?	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	L	
Ok	-	Ok	?	N6	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	Ok	N6	Ok	N6	N6	S	لمويل
N6	-	?	N6	N6	?	?	?	?	?	?	N6	Ok	N6	N6	E	
N6	-	?	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	N6	L	

(1) للمساحة اللونية بين المعدن الأول والثاني.

S = صغيرة، E = متساوية، L = كبيرة.

الرموز N6 = أحد المعادن المتضمنة سوف يتآكل.

? = غير محدد.

Ok = غير محتمل تآكل لأي من المعدنين عند الالتصاق، ولكن التآكل يمكن أن يحدث لأسباب أخرى.



شكل (1/5) التآكل الجلفني للألومنيوم في غلاف من الصلب

اللحام يسبب البناء المجهري للمعدن (حجم الحبيبة) ليتغير قريباً من منطقة اللحام. في حالة عدم المعالجة الحرارية بعد اللحام فإن منطقة التأثير الحراري على طول اللحام سوف تصبح أنودية أما بالنسبة للحام نفسه أو بالنسبة للمعدن الذي ظل بارداً. في بعض الحالات يتآكل طرف اللحام لاختلاف البناء المجهري عن الصلب المجاور، الطرق والتشغيل الميكانيكي أو عمليات التشكيل يمكن أن تسبب تغير في حجم حبيبة المعدن. منطقة الانتقال بين الحبيبات الكبيرة والصغيرة للصلب عادة تتآكل بمعدل أعلا من العادي، فمثلاً الأطراف المفلطحة على البارد (Upset Ends) لمواسير البئر (J-55) عادة تتآكل حيث التصاق الطرف المفلطح مع الجسم، هذا يمكن منعه بالمعالجة الحرارية لكل الطول بعد الفلطة على البارد.

(2) الخدوش والاحتكاكات :

المساحة التي بها خدوش أو احتكاكات تعتبر أنودية بالنسبة للأسطح اللاناعمة هذا التأثير يلاحظ عادة على أعمدة كباس الضخ أو المصص (Sucker Rods) وماسورة الحفر (Drill Pipe). تقنيات التداول الخاصة تستخدم لتقليل هذه المشكلة.

(3) اختلاف الانفعال أو التوتر (Differential Strain)

منطقة الانفعال أو التوتر مثل سن المطرقة أو العزم - الناتج عن لي أو قتل الماسورة (Pipe Wrench) سوف يتآكل ذلك لأنه أنودي نسبة إلى المساحات المحيطة التي لم يحدث لها انفعال أو توتر، لذلك فإنه يجب الحرص عند تداول المواسير أو أعمدة كباس الضخ أو المصص.

ناتج طبقات الأكسيد السطحية وجهد الهيدروجين الزائد :

قبل اكتمال الدراسة الخاصة بخواص المواد التي تؤثر على التآكل، فإنه سوف يتم تناول صفتين أخريتين، ولحسن الحظ فإن كليهما يعمل على خفض التآكل تحت الظروف المناسبة. الأولى وهى الطبقات السطحية المحققة للمناعة (Passivating). حيث في ظروف الأكسدة فإن بعض المواد تنتج طبقات سطحية التي تحولها إلى حالة المناعة أو إلى درجة نشاط أقل في مجال ملاصق معين. فمثلاً، يمكن ملاحظة عند استعراض الجدول (1/1)، أن الألومنيوم له جهد إذابة مرتفع وأنه سوف يتآكل كضحية وذلك عند التصاقه مع معدن أسفل منه في التسلسل الجلفني (تسلسل الجهد) ولكن، قطعة الألومنيوم الغير متصلة الموضوعه في ماء نقي مهوا أو ترربة عادة تتحمل للتآكل بطريقة جيدة. الألومنيوم نشيط إلى حد أنه يكون وبسرعة طبقة ملتصقة بين أكسيد الألومنيوم على سطحه. بعض الأملاح مثل CaCl_2 في ماء البحر تعمل على إتلاف الطبقة ولكن سبائك الألومنيوم الخاصة مناسبة لمثل هذه الحالات.

مقاومة التآكل لأنابيب الصلب في الغلايات يمكن إعاقتها بطبقات أكسيد الحديد الكثيفة المتكونة عند درجة الحرارة العالية بتفاعل الحديد مع الماء الخالي من الأملاح. مقاومة مماثلة للأحماض المؤكسدة يمكن تحقيقها بالاستقطاب الأنودي (ملحق أ). الحديد المسبوك مع 13% أكثر من الكروم يكون الصلب المقاوم ذو المناعة النسبية. سبائك الحديد الثلاثية من الحديد، الكروم (18%) النيكل (8%) هى كذلك أكثر مقاومة لدوانية التآكل للمجال المؤكسد عند عدم وجود الهواء أو أى عوامل مؤكسدة أخرى وخاصة في حالة وجود الأملاح، فإن الصلب المقاوم يمكن أن يصبح نشطاً ويتآكل بمعدل عالي بسبب فقد طبقات الحماية فمثلاً :

معدلات التآكل للصلب المقاوم 8/18 فى 5% حامض كبريتيك عند 30

فى حالة التشبع بالهواء خالى من الهواء

2 ملجرام/ديسمتر المربع/اليوم 300 ملجرام/ديسمتر المربع / اليوم

جهد المحلول للصلب المقاوم 8/18 مقابل قطب كالوميل القياسى فى مياه البحر ذات التدفق المفتوح هى قريباً من - 0.05 فولت. الصلب المقاوم للنشاط يكون ضعيف التهوية فى الماء، كما فى حالة أسفل ترسيبات الروبة، حيث يظهر جهود أنودية أكثر بما قيمته -0.05. وسوف يحدث له تآكل تقبى.

ثانياً : لقد سبق توضيح أن المعادن فوق الهيدروجين في التسلسل الجلفنى سوف تتآكل وتحل محل الهيدروجين من المحلول. فمثلاً :



عند تآكل المعدن مع تصاعد الهيدروجين (الغاز) على أسطح الكاثود، فإنه يوجد أدنى جهد محدد الذى يجب أن يحدث وذلك لاستبدال طبقة التغطية من الهيدروجين. فى حالة عدم وجود جهد كافى لاستبدال الهيدروجين (Topplate out hydrogen) فإن تفاعل التآكل سيتحقق عملياً. بعض الأسطح المعدنية تتطلب جهد إضافى ليرسب الهيدروجين عليها، هذا الجهد الإضافى يسمى الجهد الزائد (Over voltage).

الجهد الزائد للهيدروجين يختلف بالنسبة لكل معدن. على البلاتين يكون منخفض جداً حوالى 0.09 فولت وعلى الزئبق يكون مرتفع 1.04 فولت، الجهد الزائد على الحديد 0.4 فولت. قيم الفولت يتم قياسها عند كثافات تيار منخفض جداً (مبيرة/وحدة المساحة).

حقيقة أن الحديد يتآكل بمعدل منخفض جداً فى الماء المتعادل بدون أكسجين مذاب، يعود إلى الجهد الزائد للهيدروجين (Over voltage of Hydrogen). الفولت المؤثر للخلايا المحلية يكون بطيئاً حيث أن الهيدروجين ينتج عند معدل منخفض فقط ويقل التآكل إلى أدناه. التآكل السريع والتقوب فى الحديد فى الماء الخالى من الهواء يمكن أن ينتج من عوامل أخرى مثل نمو البكتريا المختزلة للبكتريات.

يزداد الجهد الزائد مع زيادة كثافة التيار. لذلك إذا كانت مساحة الكاثود صغيرة مقارنة بمساحة الأنود، فإن كثافة التيار عليها ستكون كبيرة نسبياً، بما يسبب جهد زائد عالى للهيدروجين على مساحة الكاثود. عندما يكون هذا الحال، فإن تفاعل التآكل عند الأنود يتم إخماده. هذا التأثير هو جزء من أسباب لماذا أن المساحات النسبية للمعادن الملتصقة تكون ذات أهمية كما هو موضح فى الجدول (1/2). فمثلاً، قطع صغيرة من النحاس (كاثود) ملتصقة مع قطع كبيرة من الحديد (أنود) سوف لا يجعل للتآكل للحديد كثيراً.

فى حالة تآكل الحديد أو الصلب فى محلول حامضى قوى، فإن الجهد الزائد تكون مساعدته قليلة. قوة الدفع (الفولت) لالتصاق الأنود/ الكاثود فى مجال حامضى تكون عالية حتى أن تصاعد الهيدروجين لا يوقف التيار. يتصاعد الهيدروجين بانتظام والتآكل عند مساحات الأنود يتقدم بدون توقف. ولكن فى حالة إضافة مثبط التآكل من

أرزنات الصوديوم (Na Arsenate) إلى الحامض، فإنه تتكون طبقة تغطية من معدن الزرنيخ على السطح الخارجى للصلب. الزرنيخ له جهد هيدروجينى عالى جداً. بالتالى، الطبقة الرقيقة من معدن الزرنيخ على سطح الصلب تثبط تصاعد الهيدروجين وبالتالي يحدث التآكل. فمركبات الزرنيخ لا تستخدم على نطاق كبير لتثبيط الأحماض المستخدمة فى تنمية آبار الزيت ذلك لأن الزرنيخ يسمم العامل الوسيط من البلاستين المستخدم فى معامل التكرير وكذلك لكونه سام.

خلايا التآكل الناتجة عن الاختلاف فى البيئة الملامقة للقطب :

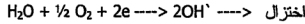
بعد أن تم مناقشة بعض الاعتبارات الهامة المتعلقة بتنشيط التآكل لاختلاف المعادن، فإن طبيعة وتركيز المواد المذابة أو العالقة فى الأليكتروليت هى ذات أهمية متساوية لتفهم ومقاومة عمليات التآكل.

بينما اختلافات المعدن عادة تحدد مكان الأنودات، فإن مكونات الإليكتروليت هى التى تحدد معدل وكثافة عدوانية التآكل. هذا واقع وحقيقة فعند غمر نوع واحد من المعدن مثل معدن الصلب فى الماء حتى فى حالة تجانس الصلب، فإن الاختلافات فى الأليكتروليت الملاصق لسطح المعدن يمكن أن يسبب تدرج فى الجهد وبذا توجد مساحات تآكل موضعية وذلك لأسباب ثلاثة رئيسية هى:

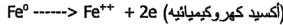
1- اختلاف فى تركيز الأكسجين :

عند تدفق الماء المحتوى على أكسجين مذاب خلال ماسورة من الصلب أو أن يوجد الماء الموهو فى خزان من الصلب، فإن تركيز الأكسجين عند كل أجزاء الصلب ليس بدرجة تركيز واحدة. أى نوع من الرواسب مثل الحماة أو الصدا يمكن أن يغطى جزء من المعدن ويقلل الأكسجين المتاح لهذه المساحة. الجزء من سطح الصلب المعرض للماء المحتوى على تركيزات منخفضة من الأكسجين يصبح أنودى ويتآكل بمعدل أسرع من الأجزاء الأخرى من سطح المعدن الملتصقة بتركيزات أعلا من الأكسجين. للتآكل أسفل طبقة الصدا (الدرنات) كما هو موضح فى الشكل (1/6) التى تصور هذا التأثير. أولاً تبدأ نقطة على سطح المعدن فى التآكل حيث تذهب أيونات الحديد إلى المحلول. تتحرك أيونات Fe^{++} نحو الماء الموهو حيث ترسب كصدا. مع تراكم ترسيبات الصدا، فإن مساحة الصلب أسفلها يتم تغطيتها وتصبح محرومة من الأكسجين أى تصبح لا هوائية. يستمر تآكل النقطة وتعتجل هذا التآكل نتيجة التدرج فى الجهد الكهربى ما

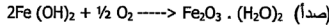
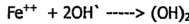
بين الصلب حيث ينمو الثقب والمنطقة المحيطة الغير مغطاة. الصلب المتقوب يكون أنودى بينما الصلب المهوا حوله يكون كاثودى. توفر الأكسجين بنشط التفاعل الكاثودى.



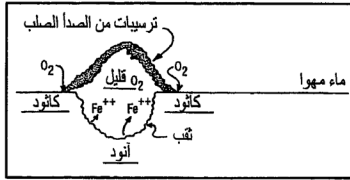
بينما عند الأنود



وكذلك



(أكسدة كيميائية)



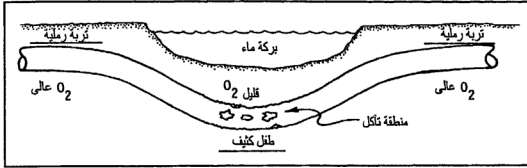
شكل (1/6) ترسيبات الصدأ يسبب تكون خلية اختلاف تركيز الأكسجين

لاحظ أن الإيدروكسيد OH^- المتكون عند الكاثود يمكن أن يساعد فى ترسيب الصدأ عند الأنودات المجاورة.

التفاعل الأخير (ترسيب الصدأ) يحدث على مسافة صغيرة من سطح المعدن حيث أيونات Fe^{++} تلتصق بأيونات OH^- والأكسجين. هجرة أيونات الحديد بعيداً عن الاقتراب من الثقب تقلل الاستقطاب الأنودى وبذا يستمر زيادة عمق الثقب. أنواع أخرى من الرواسب مثل الشوائب والرمل، عفن البكتريا أو القشور المعدنية المترسبة (scales) يمكن كذلك أن تسبب وجود خلايا اختلاف الأكسجين وهذه تسمى (Differential oxygen cells).

خلايا اختلاف الأكسجين الأكبر فى الحجم والتي تسمى كذلك خلايا اختلاف التهوية (Differential Aeration cells) موضحة فى الشكل (1/7). حيث جزء الماسورة المعرض للطفلة الكثيفة حيث الأكسجين قليل أو منعدم يصبح أنود بالنسبة

لأسطح الماسورة الأخرى المعرضة للتربة المفككة المهواه. المساحة الأنودية هي صغيرة نسبياً والمساحة الكاثودية كبيرة. المساحة الأنودية الصغيرة تسمى النقطة الساخنة كهربياً (Electrical Hot Spot).



شكل (1/7) تآكل في خط المواسير بسبب اختلاف التهوية

2- اختلاف تركيز الإليكتروليت :

عند غمر قطعتين من معدن في محاليل ملحية ذات تركيزات مختلفة، فإن القطعة المغمورة في المحلول الأكثر تركيزاً سوف تكون الأنود. هذا التأثير هام عملياً لتنشيط التآكل الموضعي في خلايا اختلاف التهوية.

3- اختلاف درجة الحرارة:

المنطقة حيث درجة الحرارة الأعلى تكون أنودية مقارنة للمنطقة الأبرد وذلك في حالة عدم وجود تأثير قوى آخر.

عوامل العدوانية في البيئة

(Corrosive agents In the Environment)

في عمليات إنتاج البترول، عوامل البيئة التي تعمل على إحداث التآكل عبارة عن ثلاث غازات وهي :

- الأكسجين (O_2)
- كبريتيد الهيدروجين (H_2S)
- ثاني أكسيد الكربون (CO_2)

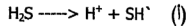
سيتم مناقشة تأثير هذه الغازات على الصلب الكربوني المعرض للماء المالح الذي يكون في حالة اتزان مع الغاز المحتوى على واحد أو أكثر من تلك الغازات العدوانية الثلاث.

1- الأكسجين :

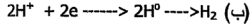
يحدث التآكل بفعل الأكسجين عموماً في المعدات السطحية مثل نظم حقن المياه حيث يتم تداول المياه المهواة، فيحدث تلوث بالهواء للمياه المنتجة. الحالة الأخيرة هي السائدة ويمكنها إحداث فقد سريع في المعدات وذلك في حالة أن تكون المياه المنتجة حامضية (Sour) بفعل احتوائها على H_2S . لهذا السبب فإنه يجب الإبعاد الكلى للهواء من نظم المياه حيث يوجد كبريتيد الهيدروجين (H_2S).

الأكسجين ينشط التآكل بطريقتين:

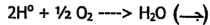
العامل الأول كونه مزيل قوى للاستقطاب الكاثودى بمعنى إعاقة الاستقطاب الكاثودى. عند وجود مادة حامضية مثل H_2S أو CO_2 مع عدم وجود الأكسجين فإن غاز الهيدروجين يميل إلى تكوين طبقة على الكاثود من خلال تأين H_2S



اختزال كاثودى



تراكم غاز الهيدروجين يعمل على تكوين طبقة على الكاثود وبالتالي يحدث استقطاب للكاثود، ولكن في حالة وجود الأكسجين فإن الخطوة التالية في المعادلة (ب) لا تحدث وبدلاً منها



لذلك فإن التفاعل الكاثودى وحدث التآكل ينشط لأن استقطاب الهيدروجين عند أدناه في حالة وجود الأكسجين.

العامل الثانى: الأكسجين يزيل الحديد بترسيب أكاسيد الحديد عند الأنود وبذا يمنع الاستقطاب الأنودى بأيونات Fe^{++} .

2) كبريتيد الهيدروجين H_2S :

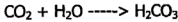
كبريتيد الهيدروجين حامض ضعيف ويوجد بكثرة في عمليات إنتاج البترول. الحموضة أو قدرة H_2S على إنتاج أيون H^+ موضحة بثابت تأينه الأول (First Ionization constant).

$$K_1 = \frac{[H^+][SH^-]}{[H_2S]} = 5.7 \cdot 10^{-8}$$

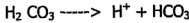
فى الحالات المثالية، كل جزئ من (H_2S) فى المحلول ينتج فقط 5.7×10^{-8} جزيئات من أيون H^+ . ولكن نظراً لأن H^+ يزال يتفاعل الاختزال الكاثودى، فإنه يتكون أكثر ويظهر غاز الهيدروجين بسرعة على الصلب المعرض للماء الخالى من الهواء والمحتوى على H_2S فى المعادلة (ب) السابقة توضيحها يلى ذلك تحلل الآن أيون HS^- إلى S^{--} ، H^+ . أيون S^{--} يتفاعل مع الحديد لتكوين FeS الأسود كنتاج تآكل موجود عادة.

(3) ثانى أكسيد الكربون :

ثانى أكسيد الكربون هو حامض أقوى من H_2S . وهو يتحد مع الماء ليكون حامض الكربونيك.



والذى يتأين أولاً إلى



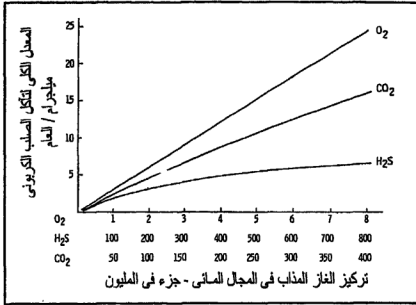
حيث ثابت التآين له هو

$$K_1 = 4.31 \times 10^{-2}$$

أكبر مؤثر لثانى أكسيد الكربون فى تآكل معدات الإنتاج هو زيادة الحموضة بواسطة إنتاج أيون H^+ . ناتج التآكل الموجود عادة هو $FeCO_3$ (السيديريت (Sedirite) والذى يوجد عادة فى مواسير آبار الغاز.

العدوانية النسبية لكل من H_2S , CO_2 , O_2 :

الشكل (1/8) يوضح مقارنة لكل من H_2S , CO_2 , O_2 بالنسبة للقدرة على التآكل لكل منهم تحت ظروف معينة. القدرة على التآكل أو العدوانية تعرف هنا بمقياس التلف الناتج عن التآكل عند تركيزات معينة لعامل العدوانية (التآكل) فى الماء. البيانات الموضحة فى الشكل (1/8) مبنية على معدلات التآكل مقاسة بتعريض الصلب الكربونى فى شكل قطع اختبار لمحاليل مائية محتوية على تركيزات مختلفة (جزء فى المليون) لكل غاز على حدة. لاحظ أن واحد جزء فى المليون من O_2 تكون عدوانية مثل 100 جزء فى المليون من H_2S أو 50 جزء فى المليون من CO_2 تحت ظروف الاختبار. عند 8 جزء فى المليون من O_2 تكون العدوانية حوالى 5 أضعاف لتركيز 800 جزء فى المليون H_2S . لاحظ أن معدلات التآكل تتناسب طردياً مع تركيزات O_2 ، بينما تزداد معدلات التآكل أو تقل بالنسبة لمحتوى الماء من الأكسجين عندما يكون الأكسجين هو عامل التآكل الوحيد الموجود.



شكل (1/8) مقارنة العدوانية لثلاث غازات في محاليل الماء عند 25°م، التعرض 5-7 يوم، 2-5 جرام/لتر من كلوريد الصوديوم، HCO_3^- القلوية أقل من 50 ملجرام/لتر

هذه المعلومات توفر الفكرة العامة لمقارنة القدرة على إحداث التآكل للغازات الثلاثة الهامة على أسطح الصلب النظيف وعند درجة الحرارة المنخفضة. البيانات للأكسجين مرتبطة جيداً مع معدلات التآكل الكلية مقاسه في الموقع على الصلب المعرض لمياه مالحة عند درجات الحرارة المنخفضة وحيث المياه المالحة متعادلة ومهواة. معدلات التآكل عند الثقوب (pits) يمكن أن تكون أكبر بعدة مرات شكل (1/6). بالنسبة لكبريتيد الهيدروجين H_2S فإن توقيع البيانات العملية إلى الحقلية هي كذلك جيدة. عدوانية CO_2 عند درجات الحرارة المنخفضة متغيرة إلى حد ما ويمكن أن تقع فوق أو أسفل ذلك بالنسبة للكبريتيد الهيدروجين، وذلك طبقاً لقلوية البيكربونات (HCO_3^-) في الماء إلى حد كبير. بيانات CO_2 الموضحة هنا هي للمياه ذات المحتوى من قلوية البيكربونات أقل من 50 ملجرام/لتر. عندما تكون القلوية عدة مئات من الملجرام/لتر فإن عدوانية CO_2 عند درجات الحرارة المنخفضة تكون عادة أقل من ذلك الموضح هنا. في الآبار الساخنة ذات الضغط المرتفع المنتجة للماء والغاز الغني بثاني أكسيد الكربون، يمكن أن يكون التآكل حاد كذلك.

يجب ملاحظة أن الجمع بين O_2 ، أى من H_2S أو CO_2 يمكن أن يسبب التآكل السريع، حتى في درجات الحرارة المنخفضة. حتى أن القليل جداً من O_2 أقل من 0.1 جزء في المليون) يعمل كاستقطاب كاثودي بما يسبب استمرار تفاعل التآكل بمعدل عالي.

تأثير الأملاح الهضابة :

تعتبر المياه المالحة أكثر قدرة على أحداث التآكل مقارنة بالمياه ذات الملوحة المنخفضة أو المياه العذبة. ولكن الأملاح الهضابة المتعادلة مثل كلوريد الصوديوم ($NaCl$) أو كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) ليست هي عوامل التآكل الأولية. فهذه الأملاح تعمل على تسريع وتنشيط التآكل في حالة وجود واحد أو أكثر من عوامل التآكل والتي هي (O_2 , CO_2 , H_2S). تأثير الأملاح هو أساساً لخفض المقاومة الكهربائية للالكتروليت (R_2 في الشكل 1/3). مع خفض مقاومة البطارية فإنه يزداد تدفق التيار عند فرق جهد معطى ما بين الأنود والكاثود حيث

$$I = \frac{E}{R}$$

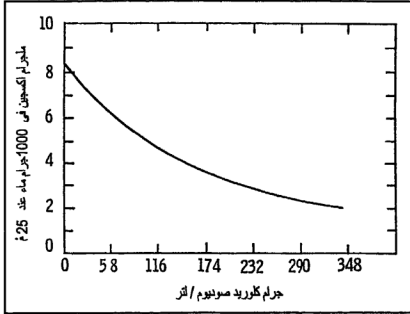
إذا كانت E ثابتة، عندئذ فإن I تتناسب عكسياً مع R ، I (الماء المالح) أكبر من I (الماء العذب).

في التربة أو الماء حيث المقاومة ضعيفة، فإن سريان التيار لا يكون أكبر فقط ولكن زيادة المسافة بين المساحات الأنودية والكاثودية يمكن أن يؤثر كل منهما على الآخر وتسريع التآكل الكلي.

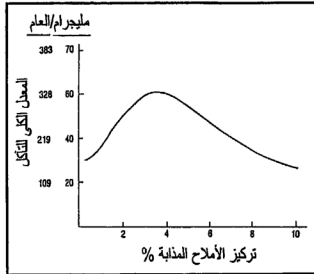
الأملاح الهضابة لها تأثيرات أخرى كذلك والتي يمكن أن تكون جيدة أو رديئة. بينما هي تزيد التوصيل الكهربى للالكتروليت، إلا أن الأملاح تقلل من إذابة الغازات الهضابة مثل O_2 كما هو موضح في الشكل (1/9). الشكل (1/10) يوضح معدلات التآكل التي تم ملاحظتها على قطع الاختبار من الصلب المنخفض الكربون (Low carbon) التي تم تعريضها لمدة 16 يوم للماء المشبع بالأكسجين المحتوى على الملح المتعادل (غير حامض). أقصى تآكل حدث كان عند 3-4% الوزن للملح، والذي هو المجال الحقيقي للأملاح الهضابة فى مياه البحر.

أملاح الكلور تعمل على إتلاف طبقة المناعة لبعض أنواع الصلب المقاوم ويمكن أن تسبب التشقق السريع عند إجهاد الشد وعند درجة حرارة أعلا من حوالى 80°م. هذا التأثير يسمى تشقق الكلور بإجهاد الشد (Chloride stress cracking). صلب الكروم محتوى من

الكروم أقل من 22% يصبح أقل مقاومة للتآكل بفعل H_2S , CO_2 مع زيادة تركيزات كلوريد الصوديوم.



شكل (1/9) إذابة الأكسجين في محاليل مائية لكلوريد الصوديوم في حالة أوزان مع الهواء



شكل (1/10) معدل التآكل للصلب الكربوني في المياه المالحة

(80% كلوريد صوديوم، 20% كلوريد كالسيوم، pH 6.5 - 7 ، عند 22 - 25°C)

ناتج الكائنات الحية الدقيقة : (Effects of Microorganisms)

تراكمات العفن البكتيري، الفطريات والخمائر يساعد في تآكل معدات الصلب. في عمليات إنتاج زيت البترول، يكون معظم التآكل الناتج عن البكتيريا هو كبريتيد الهيدروجين الناتج عن أداء حيوي لكائنات حية دقيقة. ومن بين أكثر الكائنات إنتاجاً لهذا الكبريتيد هي سلالة (Desulfovibrio) وهي الكائنات المختزلة للكبريتات، حيث تستخدم أيون SO_4^{2-} من المياه المالحة مكونة H_2S . إلى حد ما يحدث تآكل الكبريتيد (Sulfide corrosion) نتيجة إنتاج H_2S بسلالات (Genus clostridia) من مركبات الكبريت العضوية. وهذه ذات خاصية ترموفيليك (Thermophilic) أى تفضل درجة الحرارة العالية وتوجد في حمأة القاع في سخانات المعالجة (Heater treaters) التى تعمل عند حوالي $75^\circ C$.

وبطريقة غير مباشرة فإن تراكمات البكتيريا أو العفن بترسيبات كبيرة يمكن أن ينشط التآكل وذلك بإيجاد إختلاف في تركيز الأكسجين على الصلب في المياه المهواة. التيارات الكهربائية الشاردة والمستحثة (Stray and induced currents) في الخلايا الجلفنية أو التآكل الفوري التى تم مناقشتها، تسرى الطاقة الكهربائية بين الأنودات والكاثودات خلال كلا من المعدن (بطريق الإلكترونات) والاليكترووليت (بطريق الأيونات المذابة). يتولد التيار الكهربى في المكان عندما يحدث تغير كيمائى لذرات المعدن المتآكل من ذرات متعادلة كهربياً إلى أيونات بدون الكترونات. سريان التيار خلال البطارية يتناسب مع معدل فقد المعدن. العكس كذلك يمكن ذكره وهو أن معدل التآكل يتناسب مع سريان التيار.

تآكل المعدة المعدنية يمكن كذلك أن يكون بسبب التيارات الكهربائية الناتجة من مصدر خارجى وهذه المصادر الثلاث التقليدية للتيارات الخارجية هي :

1. توصيل أرضى للمعدة الكهربائية مثل محرك وحدة الضخ المتصلة أرضى (Grounded) بقيسون البئر.
2. التيار الداخلى على خط المواسير حيث تمر قريباً من أو أسفل خطوط كهربية لنقل الطاقة ذات الجهد العالى.
3. التيار السارى الداخلى بين منشأ غير محمى مثل خط المواسير أو القيسون ومعدة قريبة تحت الحماية الكاثودية. هذا التأثير يسمى تداخل الحماية الكاثودية.

عند إنتاج التيار الكهربى من مصدر خارجى فإن التآكل يسمى التآكل الإليكترولىتى (Electrolytic Attack) معدل التآكل أو معدل الفقد فى المعدن يتوقف على كمية سريان التيار. ولكن، عدد من التفاعلات الكيماوية الأخرى يحدث عند الأنود بالإضافة إلى تحول المعدن نحو المحلول. وهذا يحدث عندما تكون كثافة التيار (الأمبير على وحدة مساحة الأنود) مرتفعة جداً.

التفاعل الكهروكيميائى الأنودى (الأكسدة) الذى يحدث أثناء التآكل الكهروكيميائى هو معقد إلى حد ما ولكن تدفقات الالكترونات بعيداً عن الأنود ثم العودة ثانياً إلى المعدن، مازالت تحدث كما فى حالة خلايا التآكل الفورية. يعتبر التيار الكهربى التقليدى أنه يتدفق (يسرى) فى اتجاه معاكس لحركة الالكترونات. لذلك فإن عملية التآكل الكهروكيميائى يمكن تناوله فى حالة إهمال التفاعل الكيماوى الأنودى مع شرح التآكل عن طريق سريان التيار. ببساطة، يحدث التآكل عند ترك التيار الكهربى للمعدن ويدخل إلى الأرض أو إلى الإليكتروليت مثل ماء البحر.

التيارات الكهربائية الشاردة قد تدخل إلى المعدن من وصلة أرضية أو من تيارات داخلة (Induced currents). يحدث التآكل بفعل التيارات الكهربائية الشاردة فقط عند ترك التيار للمنشأ (أى خروجه من المنشأ المعدنى) ليدخل إلى الأرض أو إلى الإليكتروليت. ولكن قد يحدث أداء لخلية موضعية فى أى مكان على طول سطح المعدن وهذا التلف يكون إضافة إلى تأثير التيار الشارد.

فقد المعدن بسبب صرف التيار المتغير (AC) يكون عموماً حوالى 1% من هذه الكمية. ولكن التلف قد يكون حاداً إذا كانت مساحة صرف التيار المتغير صغيرة. يلاحظ تآكل التيار الشارد بالتقريب العميقة المعزولة ذات الأجانب الناعمة بما يشبه النقرة فى المعدن. هذه النقرة أو الثقوب تكون عادة منتظمة فى صف على طول الجانب السفلى للخزانات أو الأوعية الأخرى التى ترتكز على سطح الأرض. نظام مشابه لشكل نظام صفوف الثقوب يلاحظ أحياناً على طول جانب واحد للسطح الخارجى لقيسون البئر حيث التيار الذى يسرى إلى أسفل البئر يخرج ليدخل ثانياً إلى الأرض (انظر معلومات إضافية فى الفصل 8).

الخلاصة والنوصيات :

فى هذا الفصل تم تناول المعلومات الأساسية اللازمة الطبيعية الكيماوية والكهربية للتآكل. لذلك فإنه سيتم التركيز على طرق الحماية مع توضيح أن كل مبنى على القواعد الأساسية التى تم تغطيتها. بعض نظريات التآكل موضح فى الملحق (1).

الفصل الثاني

أساسيات طرق الحماية من التآكل

Fundamentals of corrosion prevention methods

مقدمة :

في هذا الفصل سيتم تناول التقنيات المناسبة المستخدمة لإبطاء عملية التآكل أو إيقافها. معنى إبطاء التآكل تستخدم عادة نظراً لأنه من الناحية العملية يكون من المستحيل وعادة ليس بالضرورة الإيقاف الكلى لعدوانية التآكل. الهدف الرئيسي لهندسة التآكل هو ببساطة حماية المعدة أثناء فترة عملها الافتراضية (Useful life) حيث يكون ذلك هو أفضل طريقة ممكنة اقتصادياً.

الآتي بيان للطرق الممكنة المستخدمة في الحد من التآكل في مجال الصناعات البترولية كالتالي:

- مثبطات التآكل (Corrosion inhibitors)
 - التبطين بالبلاستيك والمونة الأسمنتية.
 - التغطية الخارجية للمواسير.
 - جميع المواسير والخزانات تكون من البلاستيك
 - سبائك خاصة.
 - معالجات كيميائية خاصة وإزالة المواد الصلبة.
 - إزالة الغازات العدوانية.
 - خفض درجة الحرارة والسرعة.
 - إزالة المياه (Dehydration).
- كل من هذه الطرق سيتم تناوله بالتفصيل. وكما سيتم مناقشة مختصره عن تقنيات الحماية الخاصة بعمليات التآكل.

1- الحواجز السطحية : (Surface Barriers)

تفاعلات سطح المعدن التي تحدث أثناء التآكل يمكن خفضها إذا تم تغطية المعدن بشيء ما عن طريق (1) يزيد من المقاومة الكهربائية عند التلامس السطحي بين المعدن والليكتروليت (2) زيادة الاستقطاب الأنودي أو الكاثودي أو كليهما (3) زيادة الجهد للهيدروجين (Over voltage) (4) خفض تحرك الأيونات من الليكتروليت إلى المعدن.

يوجد نوعين أساسيين من الحواجز السطحية للمعدن يمكن استخدامها وهم:

1. مثبطات التآكل الكيميائية (Chemical Inhibitors) التي تغطي السطح بالانمصاص من محلول أو بالتشتت (Dispersion) في سائل خامل.

2. التغطية الميكانيكية لطبقة الحماية.

الحواجز على المعدن يمكن رؤيتها كالآتي :

طبقات حماية	طبقات مثبط ممتازة
//////////	6666666666
سطح المعدن	سطح المعدن

بينما يوجد تشابه بالطريقة التي بها طبقات الحماية بالتغطية وبالمثبطات والتي تتداخل وتبطن التآكل، إلا أنه توجد اختلافات كبيرة بينهم. طبقات التغطية هي عادة بلمرات عضوية أو طبقات معدنية وهي أكبر في السمك من طبقات المثبط. كليهما يفصل المعدن عن الإليكتروليت ويقلل من سريان التيار الكهربى وعموماً فهي تؤثر على عمليات سطح المعدن ولكنها قليلة أو عديمة التأثير نحو تغيير المجال المائي الملتصق بالمعدن.

2- إزالة العوازل العدوانية وخفض الحرارة والسرعة :

لقد سبق توضيح أن معظم التآكل في مجال البترول وتصنيعه يكون بسبب وجود O_2 ، H_2S أو CO_2 . في حالة اتخاذ خطوات لإزالة هذه الغازات، فإن التآكل الذى تسببه يمكن إيقاف حدوثه (طرق إزالة هذه الغازات سيتم تناولها في الفصل 6). عدوانية هذه الغازات في محلول الماء ترجع إلى تفاعلاتها الكهروكيميائية مع المعدن. مثل كل التفاعلات الكيميائية، يزداد معدل التفاعل بالحرارة. خفض درجة الحرارة يكون بذلك وسيلة قيمة لتبطين التآكل.

للمعدل الذى تصل به الغازات العدوانية إلى سطح المعدن، هى كذلك التى تتوفر أقصى معدل للتفاعل. لذلك، فإن سرعة الإليكتروليت بالنسبة للمعدن هى عامل هام ويمكن استخدامها أحياناً للحماية من التآكل. ولكن التأثير ليس بسيطاً ذلك لأن السرعة عند السطح حيث يحدث التآكل ليست مثل سرعة الكتلة.

بالإضافة إلى تأثير معدل انتقال عوامل التآكل إلى المعدن، تصبح السرعة هامة عند وجود حبيبات صلبة. تصادم المواد الصلبة فى تيارات متحركة تصقل وتجلى سطح المعدن وتجعله أكثر نشاطاً كما أنه يمكن أن يزيل بالاحتكاك جسيمات من المعدن.

المعالجات الكيماوية الخاصة بإزالة المواد الصلبة :

تحت هذا البند تكون المعالجات لمنع نمو وتكاثر البكتريا، واستخدام مواد التعادل (Neutralizers) لخفض الحموضة، مثبطات ترسيبات القشور (Scale Inhibitors)، وعمليات إزالة الترسبات للمواد الصلبة العالقة. كل هذه عبارة عن تقنيات تغير البيئة الملائمة.

المبيدات الحيوية تعمل على تأخير نمو وتراكم البكتريا تلك التى تحدث التآكل بفعل خلال اختلاف التهوية وتوليد H_2S .

ترسيب وترشيح الماء يفيد فى عملية الحماية من التآكل لمنع الترسيب المسبب لعمل الخلايا المحلية.

المعالجة الكيماوية المسببة لتثبيت الترسبات القشرية للمواد الصلبة يمكن كذلك أن تساعد فى المحافظة على استمرار نظافة الأسطح وعدم حدوث تآكل تقبى موضعى.

تنظيف الأنابيب بالكشط هو وسيلة ميكانيكية لتنظيف المعدن وعادة تستخدم مع الطرق السابق ذكرها وذلك للحد من ترسيبات البكتريا والمواد الصلبة.

وفى بعض الحالات، يمكن استخدام كيماويات التعادل مثل الامونيا أو الصودا آس لمنع حدوث التآكل بواسطة CO_2 (حامض الكربونيك) أو بعدام الأحماض من عمليات تنمية وتحسين إنتاجية الآبار.

الحماية الكاثودية: (Cathodic protection)

الحماية الكاثودية هي الطريقة التي يتم بها تحويل معدن المعدة المطلوب حمايتها ليكون كله كاثود. في الواقع فإن الحماية الكاثودية تجعل الصلب يسلك كما لو كان معدناً ثميناً. يتم ذلك بتغيير (Reversing) أو إلغاء تيار التآكل وذلك بالتغذية بتيار أقوى من مصدر خارجي.

السبائك الخاصة :

الصلب يكون مع معادن أخرى مثل الكروم والنيكل ليصبح أكثر ندرة أو أقل حساسية للعنصرية في مجالات بيئية معينة. تتكون طبقة حماية، وهي طبقة من الأكسيد المعقد، التي تتكون على هذه السبائك عند وجود الأكسجين.

القياسات الكهروكيميائية في الظروف العملية المحكمة توضح الخواص الكهربية (مثل جهود نصف الخلية مقابل القطب القياسي) لمقاومة السبائك للتآكل المعرضة للأحماض أو أي مجال عدواني. مخططات الاستقطاب هذه تشبه إلى حد كبير حيود الجهد للصلب العادي تحت تأثير الحماية الأنودية (الملحق أ). تتم المقارنة هنا ببساطة بما يعنى حدوث شيء ما يغير الخواص الكهروكيميائية للمعدن بما يقلل من استعداده للتآكل.

المواد الغير معدنية :

خطوط التدفق ذات الضغط المنخفض وكذلك الخزانات تصنع عادة من مواد البلاستيك. البولي إستر المسلح بالصوف الزجاجي هو النوع المفضل. في استخدامات المياه ذات درجة الحرارة المنخفضة يستخدم البلاستيك من نوع البولي في سي مع مادة ملئ من الزجاج أو الطفلة وكذلك (Acrylonitrile - butadiene styrene) (ABS). وإن كانت هذه المواد لا تتآكل كهروكيميائياً كما في حالة الصلب ولكنها يمكن أن تتلف. مواد البلاستيك من البولي في سي والبولي بروبيلين والبولي إستر ومن الأيبوكسيات يحدث لها تحلل بالأشعة فوق البنفسجية بما يتطلب حمايتها بعدم التعرض لفترة طويلة لأشعة الشمس. كذلك فإن الحرارة عند درجة حرارة حوالي 80°م تحدث تلف ولكن تم استحداث أنواع من البلاستيك ذات مقاومة للحرارة وكذلك المواد المركبة من طبقات (Laminate). تغطية الصلب بمواد السيراميك أو بالمواد الزجاجية تستخدم في حالات

معينة. مكابس السيراميك تستخدم في الطلمبات المستخدمة في المياه العدوانية. زاد استخدام مواد السيراميك في المجالات شديدة العدوانية وعند ارتفاع درجات الحرارة.

إزالة المياه (نزع المياه) Dehydration

عادة يتم إزالة الماء من خطوط المواسير الناقلة للغاز وذلك لمنع تكثيف الماء السائل على أسطح المعدن. عند عدم وجود مجال لسائل مائي، فإن H_2S , CO_2 أو O_2 الجاف لا يحدث تآكل في الصلب عند درجات حرارة أقل من $20^\circ C$. إزالة المياه هو الدفاع الرئيسي ضد التآكل في خطوط نقل الغاز في عمليات حقن CO_2 لزيادة استعادة الزيت.

الفصل الثالث

المثبطات الكيماوية (Chemical Inhibitors)

1- مقدمة :

لقد وصفت المثبطات الكيماوية بأنها خط الدفاع الأول ضد التآكل فى صناعة البترول. أى شخص يعمل فى مجال التآكل فى عمليات الإنتاج يجب أن يكون لديه تفهم كامل للكيماويات، وكيفية استخدامها وما هو المتوقع منها.

2- طبيعة مثبطات التآكل :

تكنولوجيا المثبطات هى عموماً فن. يمكن عمل عموميات بسيطة عن المواد وكيفية عملها ولكن هذه العموميات التى سوف يتم ذكرها تفيد فى كشف القليل عن سر المثبطات وتساعد فى تفهمها.

أ- المثبطات هى الكيماويات التى تغطى أو تكون طبقة بطريقة مباشرة أو غير مباشرة على سطح المعدن لحمايته من البيئة الملاصقة له.

ب- المثبطات تتمز بسطح المعدن من المحلول أو من الردغة (Dispersion) وبعضها يتم استخدامه مباشرة كطبقة تغطية.

ج- المثبطات عموماً يمكن أن تكون:

- نشطة (تتفاعل كيماوياً مع المعدن أو المجال البيئى الملاصق أو

- مكونة طبقة بالادمصاص.

د- طبقة الحماية تبطنى التآكل بالآتى :

- زيادة الاستقطاب الأئودى أو الكاثودى أو كليهما.

- خفض حركة الأيونات نحو سطح المعدن.

- زيادة المقاومة الكهربائية على أسطح التآكل للمعدن والإليكتروليت.

- زيادة الجهد الزائد للهيدروجين.

فرضيات نظرية الأداء المثبط، عادة تنقسم المركبات كمثبطات أنودية أو مثبطات كاثودية. هذه التفرقة مبنية على اختبارات معملية التي تقيس تأثيرات الاستقطاب الأنودي والكاثودي في ظروف محكمة.

3- تقسيم المثبطات :

لمعرفة طبيعة وأداء كيماويات التثبيط، يمكن تقسيمها كالآتي :

- غير عضوية.
- عضوية.
- أن أيونية.
- كات أيونية.

المركبات الغير عضوية هي أساساً من مصادر معدنية وعادة لا تحتوى على الكربون في بنائها. المثبطات العضوية تحتوى على الكربون في شكل تسلسل (C-C-) في مجموعات لجزيئاتها وعادة مصدرها نباتي أو حيواني.

1- الغير عضوية :

المثبطات الغير عضوية هي عادة أملاح بللورية مثل كرومات الصوديوم (Sodium chromate). في المحلول المائي، هذه الأملاح تتفصل مكونه كاتايون الصوديوم موجب الشحنة (Na^+) مثل أن أيون الكرومات سالبة الشحنة (CrO_4^{--}). السليكات (SiO_3^{--}) الفوسفات (PO_4^{--})، المولبدات (MoO_4^{--}). الآن أيون السالب لهذه المركبات هو فقط المفيد في خفض تآكل المعدن. لذلك فإن هذه المنتجات تصنف كمثبطات أن أيونية غير عضوية.

عند استخدام الزنك بدلاً من الصوديوم فإن كاتايون الزنك (Zn^{++}) يكون مفيداً والمركبات يمكن أن تسمى المثبطات الغير عضوية ذات الشحنة المختلطة. الاستخدام الرئيسي للمثبطات الغير عضوية الآن أيونية وكذلك المثبطات ذات الشحنة المختلطة هو في مياه التبريد.

2- المثبطات العضوية الآن أيونية :

هذه المثبطات مثل صوديوم سلفونيت (Na Sulphonates) وكذلك صوديوم ميتاتراي بولى فوسفيت (MBT) تستخدم فى مياه التبريد وكمحالييل ضد التجمد (Antifreeze). يقع ضمن هذه المجموعة صوديوم فوسفونيت (Sodium phosphonates)

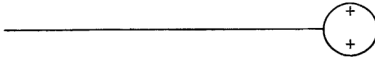
وهو مفيد فى تحضير مثبطات مياه التبريد لتساعد فى كل من مقاومة التآكل ومنع ترسيبات القشور المعدنية (Scales).

3 - مركبات المثبطات العضوية الكاتيونية :

وهذه المركبات فى الحالة المركزة تكون سوائل زيتية أو مواد صلبة مثل الشمعية. الأجزاء النشطة فيها هى عموماً سلاسل الكربون الهيدروجين الكبيرة (الهيدروكربون) أو فى شكل حلقات (Rings) مع وجود مجموعات نيتروجين الأمين الموجبة الشحنة فى أحد الأطراف. يمكن توضيح بناء الأمين كالاتى :



حيث R تمثل أجزاء الهيدروكربون للجزئيات. فى الماء أو الأحماض تأخذ نهاية مجموعات الأمين الأولى والثانية والثلاثية الرباعية هيدروجين إضافي (H^+) الذى يعطيهما شحنة موجبة أو كاتأيونية. عادة يوجد عدد 2 أمين نيتروجين واحدة أولية وواحدة ثانوية، موجود عند نهاية مجموعة R الطويلة.



مجموعة الأمين القطبية سلسلة الهيدروكربون الزيتية (R)

الجزئيات غير متوازية أو غير متماثلة حيث جزء منها يذوب فى الزيت وهو غير محب للماء (Hydrophobic) والآخر قطبي أو أيوني أى محب للماء (hydrophilic) نظراً لأن جزء واحد من جزئيات المثبط هو المحبة للماء فإنه يوصف بأنه شبه أيوني (Semipolar).

مجموعات الأمين القطبية تمتاز على المعدن وجزء الهيدروكربون يكون سطح من الزيت طارد للماء. بسبب شكلها الجزيئى (عدم التماثل)، فإن هذه المواد تعمل كمواد جذب سطحى (Surfactants) ويمكن أن تثبت المستحلبات من الزيت والماء.

الأمينات ذات التسلسل الطويل التى تم شرحها هى المكون النشط فى معظم مكونات مثبطات حقول البترول. المثبطات هى خليط متعدد المكونات توفره شركات الخدمات الكيماوية فى شكل جاهز للاستخدام.

3- تأثير الخاصية الأيونية على قدرة التثبيط :

بالإضافة إلى المعلومات السابقة عن المثبطات فإنه توجد بعض التعميمات :
أ- معظم المثبطات المستخدمة لمقاومة التآكل الذى يسببه الأكسجين المذاب تكون أيونات أن أيونية (ذات شحنة سالبة) إما عضوية أو غير عضوية. وهذه غير مؤثرة نسبياً ضد CO_2 , H_2S .

ب- معظم المنتجات المؤثرة فى مقاومة للتآكل بفعل H_2S , CO_2 تكون كاتأيونية (ذات شحنة موجبة) من مواد عضوية وبالتحديد الأمينات ذات التسلسل الطويل (Long chain Amines).

مجموعات الأمين تمتاز بقوة على الأسطح المعدنية المغطاة بسلفيد الحديد ومثبطات الأمين تعمل جيداً فى حالة وجود H_2S وعدم وجود O_2 . الأمينات وخاصة النوع المتطاير يتفاعل كيميائياً مع H_2S والمركب المعقد الذى يتكون يساعد فى بناء طبقة الحماية.

4- خصائص طبقات مثبط الأمين الزيتي :

Characteristics of oily amine inhibitor films

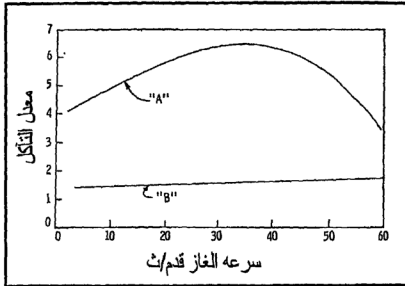
معظم مثبطات حقول البترول من الأمينات الغير متطايرة هى ذات إذابة للزيت تفضيلية أى إنها تنقسم بين مجالات الزيت والماء بحوالى 9 : 1 وهذا واقع إذا كانت تتشتت فى الماء (dispersible). الجزء الزيتي لها يذاب بواسطة جزيئات الزيت وبعض الزيت يظل مع الأمينات حتى بعد الإدمصاص على الصلب. لذلك، فإن الطبقة التى تتكون تكون ذات خاصية زيتية طاردة للماء.

النظرية التقليدية للإدمصاص تفيد بأن الأمينات تمتاز أو تغطى أسطح أولاً فى شكل طبقة ذات سمك جزيئى واحد. وهذه حوالى 1×10^{-7} ملليمتر. ولكن الطبقات الزيتية هذه تزداد فى السمك حتى تصبح يمكن رؤيتها وكشفها بسهولة.

طبقات المثبط تكون زيتية وقوية بحيث أنها تزلج أجزاء المعادن التى تحتك بالالتصاق مثل الحوائط أو المواسير المنزلقة لأعمدة المص (Sucker rods). فقد أو تشقق وانتشار الطبقة الممتزة هى دلالة بالنسبة للوقت أساساً ودرجة الحرارة وتركيز المثبط فى السوائل الملتصقة بسطح المعدن. عند انخفاض التركيز فى السائل المنتج

بين الاستخدامات المتقطعة فإن الطبقة تميل إلى التخلص من الانمصصاص (Desorb) وتعود ثانياً إلى المحلول. الوقت اللازم لفقد الطبقة يمكن أن يكون قصيراً لعدة ساعات قليلة عند 160°م أو أعلا ولمدة حوالي أسبوع أو أسبوعين عند 50°م في آبار إنتاج البترول. عمر الطبقة في آبار الغاز يمكن أن تكون ستة أشهر أو أكثر عندما يكون إنتاج السائل منخفض.

يوجد استثناء ميكروني في الصناعة بالنسبة لتأثيرات سرعة السائل على عمر الطبقة لمثبطات الأمين الزيتية. من المعروف أن معدلات التآكل الغير معالجة وبدون مثبطات تزداد بزيادة سرعة التدفقات خلال المواسير. وبالتالي فإنه يفترض عند زيادة السرعة الحدية فإن طبقة المثبط سوف يتم إزاحتها بعيداً. ولكن أثبتت الأبحاث أنه في حالة تدفقات الغاز التي تحتوى على مياه، فإن طبقة المثبط لا يتم إزاحتها عند سرعات كتلة حتى 30متر/الثانية. المنحنى "A" في الشكل (1/11) يوضح زيادة فى معدل التآكل الغير معالج عند السرعات العالية فى الغاز الرطب الحامضى. لا يحدث فقد فى طبقة المثبط فى هذه الاختبارات عند سرعات تدفق 18.3 متر/الثانية.



شكل (1/11) تآكل الصلب الكربونى فى تدفقات غاز حامض

(10% بالحجم H_2S/CO_2 مع مياه محتجزة الحرارة 170°م و الضغط 1500 رطل/

البوصة المربعة. المنحنى A بدون مثبط المنحنى B باستخدام المثبط)

ولكن يجب ملاحظة أن الاحتكاك بواسطة الأجسام الصلبة ذات السرعة العالية يمكن أن يمزق الطبقة. وهذا ملاحظ عادة في الكيكان وانحناءات المواسير حيث يحدث التآكل بالاحتكاك عند التصادم مع الأجسام الصلبة.

بالنسبة لتأثيرات الحرارة لقد تم توضيح أن مركبات (Imidazoline) هو أكثر ثباتاً حرارياً مقارنة بأملاح حامض الأمين مختلط الشحنة وتعمل جيداً عند درجة حرارة أعلا من 125°م.

4- مثبطات الأمين المتطايرة الهابطة في الماء :

Water soluble and volatile amine inhibitors:

تستخدم مركبات الأمين ذات الوزن الجزيئي المنخفض من الألكيل (Alkyl) أى التسلسل المستقيم (Straigh Chain) وبعض الأمينات الحلقية (Cyclic) كمثبطات فى عدم وجود الأكسجين. خاصية التطاير لهذه المركبات تجعلها مفيدة فى معالجة تدفقات الغاز وفراغات البخار (Vapour Spaces) فى قيسونات الآبار. الطبقات التى تكونها ليست متماسكة مثل تلك للأمينات الزيتية ذات الوزن الجزيئى العالى السابق مناقشتها. ولذلك فإنه يجب تغذيتها من أن لآخر أو باستمرار.

عموماً أمينات الألكيل (Alky Amines) المنخفضة مثل داي ميثيل أمين $(C_2H_5)_2NH$ (Dimethyl Amine) أكثر تأثيراً عن الأمينات الحلقية المتطايرة بالنسبة لإيقاف تآكل H_2S . الأمينات الألكيل هى أمينات قلوية ولكن بسبب التعقيد مع H_2S وتكون طبقة فإن كمية الأمين المطلوبة للتثبيط أقل من تلك اللازمة لتعادل كل الغازات الحامضية الموجودة (H_2S , CO_2).

الأمينات الحلقية المتطايرة مثل Morpholine And Cyclohexylamine تستخدم للتثبيط تآكل CO_2 فى نظم البخار المكثف. وهذه تعمل أساساً كمعادل للحامض. كذلك طبقات الأمينات ذات الوزن الجزيئى العالى تستخدم كذلك لهذا الغرض.

أمينات معينة غير متطايرة ومذابة فى الماء هى مكونات خفيفة للطبقة بالانمصاص معظم هذه هى Quaternary ammonium chloride $[R_4 N]^+ [Cl^-]$. بسبب إذابتها فى الماء فإن هذه الكيماويات لها عمر طبقة قصير. وهذه عادة تستخدم

كمبيدات للبكتيريا. بعض من هذه المركبات تستخدم بالتغذية المستمرة للمعالجة لمقاومة التآكل في الآبار ذات درجات الحرارة العالية.

إعداد مثبطات حقل الزيت (Formulations of oil field inhibitors)

كما سبق توضيحه فإن معظم مكونات المثبط الذى يتم إعداده لعمليات إنتاج زيت البترول تكون مبنية على الأمينات ذات الوزن الجزيئى العالى. مثل (Imidazolines) أو أملاح الأمين/ الحامض المحلق (12).

لإعداد تركيز حقلى لمكونات المثبط، فإنه يتم عادة تخفيف الأمين القلوى بمذيب أروماتيكى (Aromatic solvent) ثم يضاف الكحول إلى أقل نقطة انسكاب (Lower pour point) المحتوى من الأمين القاعدى هو عادة من 20% إلى 40% بالوزن. الخليط النهائى عادة مذاب فى الزيت.

بالإضافة عوامل استحلاب (Emulsifiers)، فإن الخليط المذاب فى الزيت يمكنه الانتشار (Disperse) مؤقتاً فى الماء. هذا يساعد فى توزيع المثبط فى كل من المجال الزيتى والمجال المائى لآبار الإنتاج.

بالإضافة إلى إضافة عوامل الاستحلاب للتشتت فى الماء، تستخدم مركبات إزالة الاستحلاب (Demulsifiers) للمساعدة فى منع تكون مستحلب مستقر. الإضافات لمنع وجود مستحلبات ثابتة متجنبة يعتبر هام لتوفير التأثير المثبط وكذلك لتجنب إفساد الإنتاج. معظم القاتمين يخلط المثبطات يتقدموا خطوة للأمام عن طريق خلط (1) الأمين القلوى المذاب فى الزيت (2) عوامل الاستحلاب للتشتت فى الماء (3) أمين متطاير ذو وزن جزيئى منخفض لمعالجة مجال الغاز (وهذه تسمى المثبطات مزدوجة المجال).

المثبطات المذابة فى الماء مثل (quaternary ammonium chlorides) عادة يتم الإمداد بها فى شكل محلول الكحول الماء. وهذه عادة تباع للجمع بين العمل كمثبطات التآكل وكمبيد للبكتيريا (Biocides). الرباعيات (Quaternaries) عادة لا تعمل على تثبيط المستحلب ولا تتطلب إضافات لإزالة الاستحلاب.

الجمع بين مثبطات التآكل ومثبطات منع الترسيبات المعدنية (Mineral scale) تتم تحضيره للاستخدام فى إنتاج البترول حيث توجد كلا المشكلتين. وهذه عادة ليست ذات

كفاءة عالية حيث يفضل معالجات منفصلة عندما تكون مشاكل التآكل والترسيبات المعدنية حادة.

المبادئ العامة لاستخدام المثبط :

النقاط العامة التالية والخطوط الإرشادية تساعد في تخطيط كل أنواع معالجات المثبط.

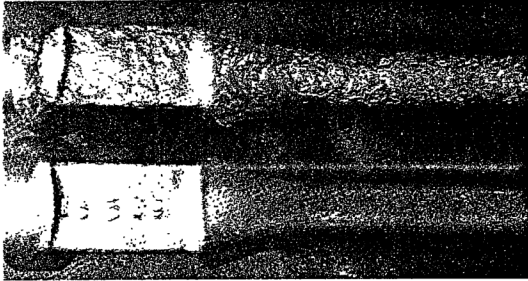
1. عين الطبيعة الكيماوية وخواص الإذابة للمثبطات تحت الدراسة. لا تفكر في المنتج من ناحية الاسم التجاري أو الأرقام. كل مورد للمثبط يلزم أن يوفر البيانات موضعاً أن هذا المنتج مناسب للنظام المطلوب معالجته.
 2. المثبط يجب أن يكون قادراً على الالتصاق بالمعدن المطلوب حمايته ليكون مؤثراً. هذا يعنى أن المنتج يجب أن يكون مذاباً أو مشتملاً في السائل الملتصق بالمعدن ويجب استخدامه بالطريقة التي تمكنه من الوصول إلى كل الأسطح.
 3. التركيز يجب أن يكون صحيحاً لظروف الاستخدام. وهذا يتحدد بدقة كبيرة بالمحاولات الحقلية.
 4. دائماً تبدأ المعالجة بتركيزات عالية التي تغطي أسطح المعدن ثم التقليل لمستوى المعالجة المستمرة أو المعالجة المنقطعة على مراحل (Batch). هذه الطريقة يوصى بها لكل المثبطات، سواء كانت مذابة في الزيت أو في الماء.
- المعالجة المنقطعة أو المرحلية بمثبطات الأمين المكونة للطبقة يمكن عملها وذلك بمثابة الطبقة الممتزة. النقطة الهامة هنا هي أن الطبقات المستمرة لفترة طويلة يجب أن توضع أولاً من محلول أو مشتمل المحتوى على تركيز عالى من المثبط. بعض المراجع تغيد أن حوالى 1000 جزء في المليون (أو جرام في اللتر) يكون مناسباً لترسيب الطبقة الجيدة ولكن يوصى بحوالى 3000 إلى 5000 جزء في المليون (0.3 إلى 0.5%) كإكل تركيز للمعالجة المنقطعة أو المرحلية. لا زيادة في عمر الطبقة لوحظت باستخدام تركيزات مرحلية أكبر من حوالى 10000 جزء في المليون (1% بالحجم).

بمجرد التكوين، تظل الطبقة الممتزة محففة للحماية لفترة زمنية طبقاً للظروف، كما تم مناقشته. الطبقة يمكن أن تظل ملتصقة وموفرة للحماية إذا كانت السوائل المتدفقة فوقها محتوية على تركيز صغير ومستمر من المثبط. ولكن، البناء الأولى

لطبقة المثبط لا يتم في حالة استخدام تراكيزات منخفضة (5 إلى 30 جزء في المليون) بدون الفائدة من المعالجة البطيئة الأولية المرحلية. معالجات متعددة مرحلية أولياً يمكن أن توفر طبقة أفضل ويتم عمل ذلك عندما تسمح الظروف الاقتصادية بذلك.

الشكل (12) يوضح تأثير المعالجات المرحلية المتقطعة في عمود ضخ بئر زيت حامضى.

العمود العلوى لمدة ثلاث أشهر فقط بدون معالجات . العمود السفلى المستخدم لنفس المدة الزمنية في بئر مجاور معالج مره كل أسبوع باستخدام 7.5 لتر (2 جالون) من الأمين القلوى المشتق فى الماء .



شكل (1/12) قضبان سحب بعد 3 أشهر من الاستخدام فى آبار حامضية العلوى غير معالج، السفلى معالج كل أسبوع بمثبط أمين

مثبطات الحامض : (Acid inhibitors)

المنتجات المستخدمة لخدمة الشركات لتثبيط عملية تنمية وتقوية وتنظيف الأحماض من البئر هى خليط معقد. عادة يحتوى على البيريدين (Pyridines) على الغليان وأمينات أخرى مع الكحولات الأستيلينية (Acetylenic Alcohols) مثل (Propargyl Alcohol And Hexynol). الأخير يتميز بوجود رباط أسيتيلينى -C- مكونات الكحول الاستيلينى تتبلر ظاهرياً على أسطح المعدن مكونة طبقة حماية مؤقتة.

عند درجات حرارة البئر حوالى 80°م فإن مثبطات الحامض توفر عموماً حماية مناسبة للتعرض لفترة زمنية من 12 إلى 24 ساعة.

عند درجات الحرارة الأعلى فإن أقصى زمن تعرض مناسب لتجنب التلف الشديد يقل سريعاً ويمكن أن يصل إلى ساعات قليلة عند 150°م.

معالجات الحامض يتم التخطيط لها بحرص شديد مع شركات الخدمة التي توفر الحامض المثبط. الحامض يجب أن يتم خلطه جيداً وذلك قبل الحقن لتأكيد أن المثبط ثم خلطه بتجانس ولم يتم فصله. بعض المنتجين تأخذ عينات للمقارنة البصرية فى بداية وفى وسط وفى نهاية حقن الدفعة (Batch in jection).

شركات الخدمة عادة توصى بكمية المثبط المستخدم (عادة من 0.5 إلى 3% بالحجم) وعلى طول الوقت الذى يكون فيه الحامض متروكاً فى البئر بأمان - أى جهد معقول يجب عمله لإزالة الحامض خلال فترة زمنية معينة.

تحدث حالات تآكل حادة للمعدات أسفل البئر نتيجة معالجة البئر الحامضى ثم إيقافه قبل وصول الرقم الهيدروجينى للماء المنتج وعودته إلى قريباً من 5 أو أعلا (pH5).

العمل الرابع

الحماية الكاثودية (Cathodic protection)

1- النظرية والمبادئ :

الأساسيات والقواعد البسيطة للحماية الكاثودية يمكن توضيحها بالرجوع إلى الشكل (1/3) المعدن المستقبل للإلكترونات هو الكاثود الذى لا يتآكل فى خلية التآكل. عند توفير مصدر خارجى لطاقة كهربية توفر الإمداد المستمر بالإلكترونات، فإن كل المنشأ المعدنى يمكن أن يصبح كاثود وبذا يصبح محمى كاثودياً.

كمية سريان الإلكترونات أو كمية التيار الكهربي المطلوب لاستمرار المنشأ (مثل خطوط المواسير المدفونة أو الأجزاء المغمورة من الرصيف البحرى) فى ظروف الحماية الكاثودية يتوقف على البيئة الملائمة أساساً. متطلبات التيار هو دلالة لمعدل الاستقطاب الكاثودى والذى بالتالى يتوقف على آليات التفاعلات الكهروكيميائية التى تحدث على سطح التقابل بين الكاثود والإليكتروليت.

فى عمليات إنتاج البترول، بعض حالات الظروف البيئية العامة حيث يقاوم التآكل بالحماية الكاثودية.

1. التعرض الخارجى للتربة ذات كميات مختلفة من الرطوبة، الأملاح، الأكسجين المذاب.

2. التعرض الخارجى لسريان مياه البحر الموهاء.

3. السطح الداخلى للخرانات المعرضة للماء المحتوى على أملاح مذابة، أكسجين CO_2 , H_2S .

فى كل هذه الحالات، يكون أيون الهيدروجين (H^+) متوفر لتفاعل الاختزال الكاثودى. عند توفر الأكسجين ليتفاعل مع أو يزيل الهيدروجين الذرى المتكون على سطح الكاثود، فإن متطلبات التيار تتناسب مع مدى توفر الأكسجين. فى حالة زيادة

تركيز أيون الهيدروجين بسبب ظروف الحامض، فإن سريان الإليكترونات اللازمة لاستمرار الاستقطاب الكاثودي سيكون مرتفعاً.

من الناحية النموذجية، الحماية الكاثودية تبعد سريان التيار بين أجزاء المنشأة وذلك بإبعاد فرق الجهد الموجود مسبقاً بين الأجزاء.

2- متطلبات التيار : (Current requirements)

وحدة متطلبات التيار هي كثافة التيار أو الأمبيرات (A)/وحدة المساحة للمعدن أمبير/ قدم مربع أو متر مربع للسطح. إجمالي التيار المطلوب يقدر تقريباً بمجموع كل تيارات الأنود إلى الكاثود التي تسرى أساساً في المعدن.

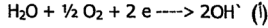
نظراً لأن تيارات التآكل هي عموماً منخفضة نسبياً، فإن كثافة تيار الحماية الكاثودية تقيم عموماً بالملي أمبير/ قدم مربع أو المتر المربع. كثافة التيار للصلب الغير مغطى في مجالات بيئية مختلفة موضح في الجدول (4/1).

جدول (4/1) متطلبات كثافة التيار للصلب الغير مغطى

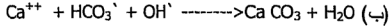
البيئة المحيطة	ملي أمبير/قدم مربع	ملي أمبير/المتر المربع
تربة رطبة	3-2	33 - 21
ماء عذب يسرى (1)		
سرعة أقل من 1 متر/ثانية	6-4	65 - 43
ما أعذب عسر (2)		
سرعة أقل من 1 متر /ثانية	4-2	43 - 22
سرعة أكبر من 5 متر/ثانية	12 - 10	129 - 107
ماء بحر أو ماء عالي الملوحة		
سرعة أقل من 1 متر/ ثانية	10 - 8	107 - 86
سرعة أكبر من 5 متر /ثانية	80 - 15	860 - 161

الاختلاف في متطلبات التيار ما بين الماء اليسر والماء العسر وتأثير سرعة المياه كما هو موضح في الجدول (4/1) هي تأثيرات يجب عملها مع طبقات سطح المعدن. في المياه العسر حيث السرعة بطيئة المحتوية على كالسيوم مذاب، كثافة التيار تسبب

طبقة قشرية (Scale film) على المعدن المحمي. يتم ذلك أساساً لترسيب الكالسيوم بالايروكسيد المتكون بالتفاعل الكاثودي.



والذي يليه



هذه التفاعلات هامة في التطبيقات العملية للحماية الكاثودية ذلك نظراً لأن القشور المحتوية على الكالسيوم تغطي السطح وتقلل إلى حد مؤثر مساحة المعدن الغير مغطى وبذا تقلل متطلبات التيار. عندما تكون سرعة المياه عالية، فإن طبقة الترسبات القشرية لا تتكون بسهولة.

تأثير آخر للسرية العالية للمياه هي سرعة انتقال الأكسجين المذاب إلى المعدن. في حالة السريان المتوسط للمياه المالحة (ماء البحر)، فإن المنشآت البحرية يمكن حمايتها بواسطة 8 - 12 مللى أمبير/القدم المربع (86 إلى 129 مللى أمبير/المتر المربع). في حالة التيارات السريعة (مثل مياه بحر الشمال) فإن كثافات التيار حوالى 15 مللى أمبير/القدم المربع (160 مللى أمبير/المتر المربع) أو أكثر تكون لازمة للحماية الكاملة. وهذه القيم مبنية على الخبرة العملية وتمثل إجمالى كثافات التيار اللازم لاستخدامها. بالنسبة للمنشآت المعقدة مثل أرصفة الحفر للإنتاج فى مياه البحر العميقة، فإن أدنى كثافة تيار مطلوبة للحماية يمكن أن تتغير على الأماكن المختلفة على المنشأ ومع الوقت. وصلات المقبض الملحومة قرب سطح الماء تحتاج إلى تيار أكثر عن المقاطع المستقيمة للمقابض على أعماق منخفضة. وهذا ناتج عن المحتوى العالى من الأكسجين للمياه العليا وزيادة استعداد الوصلة الملحومة للتآكل.

عامل الوقت الذى ذكر هو دلالة كبيرة للمعدل الذى تتراكم به الرواسب والقشور الكلية. إذا كانت الكثافة الأولية للتيار منخفضة جداً، فإن الرواسب القشرية قد لا تتكون والمنشأ قد لا يستقطب. استخدام تيار مرتفع جداً بحوالى 100 مللى أمبير/القدم المربع (1100 مللى أمبير/المتر المربع) لعدة أيام يسبب سرعة تكون الرواسب القشرية والتي يمكن أن تستمر بحوالى ثلث كثافة التيار المستخدم عادة للصلب الغير مغطى. هذه المتغيرات تؤكد تعقيدات الاستخدامات العملية لحالة مبسطة للحماية الكاثودية.

3- مصادر التيار وطريقة سريان التيار :

بالإشارة إلى الشكل (1/3) لاحظ أنه فى خلية تآكل طبيعية فورية، فإن الإلكترونات تسرى من الأنود إلى الكاثود خلال دائرة المعدن. التيار الكهربى التقليدى معروف أنه يسرى فى الاتجاه العكسى من الأنود إلى الكاثود خلال الإليكترووليت الموصل أو التربة. ما يؤخذ فى الاعتبار هو فقط ممر سريان للتيار الكهربى التقليدى وذلك فى التطبيقات العملية للحماية الكاثودية، التفاعلات الكيماوية السطحية التى تتضمن الإليكتروونات سيتم عدم اعتبارها.

فى خلية التآكل الطبيعية، تنطلق الإليكتروونات مع إذابة معدن الأنود مكونه أيونات موجبة الشحنة (ليس بها اليكتروونات). ذرات المعدن التى تذهب إلى المحلول وتفقد الإليكتروونات يقال أنها تأكسدت كهروكيميائياً. لذلك فإن الأنود هو المكان حيث تحدث تفاعلات كهروكيميائية (الفقد فى الإليكتروونات) الأكسدة وتسود. على أسطح الكاثود المعرضة للإليكترووليت، تحدث تفاعلات اختزال كهروكيميائى (استهلاك واستغلال الإليكتروونات). فى المعادلة أ فصل 2 توجد المعادلة التقليدية للتفاعل الكاثودى حيث يختزل الأكسجين المذاب كهروكيميائياً ليكون أيونات الأيدروكسيد (OH^-) توالد الهيدروجين الجزيئى H_2 من أيونات الهيدروجين H^+ هو تفاعل اختزال كاثودى آخر.

نفس المبدأ لسريان التيار والإليكتروونات ينطبق فى نظام الحماية الكاثودية حيث كل المنشأ يتحول إلى كاثود كبير وذلك بالاتصال بواحد أو أكثر من الأنودات المنفصلة خلال موصل كهربى. بصرف النظر عن مصدر الطاقة الكهربائية المستخدمة لتوفير الحماية الكاثودية، فإن الأكسدة الكهروكيميائية (انطلاق الإليكتروونات) تحدث تفاعلاتها عند أسطح الأنود (تفاعلات الأكسدة)، بينما الاختزال الكهروكيميائى تحدث تفاعلاته (الاختزال) عند أسطح الكاثود. ثانياً، يعتبر سريان التيار الكهربى من الأنود إلى الكاثود خلال ممر الإليكترووليت أو التربة. لذلك يجب أن يستمر الممر الإليكترووليتى للتوصيل بين الأنود والكاثود فى عملية الحماية الكاثودية. وهذا يعنى أن الحماية الكاثودية المستخدمة على السطح الخارجى للماسورة أو الخزان سوف لا تحمى الأسطح الداخلية والعكس صحيح.

يوجد مصدرين لتيار الحماية الكاثودية وهما.

1. الأنودات الضحية أو الجلفنية (Sacrificial or galvanic anode)

المصنوعة من الزنك، المغنسيوم والألومنيوم.

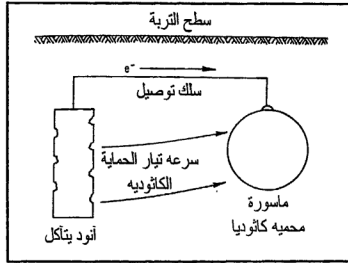
2. المولدات الكهربائية - عادة تحويل التيار الكهربى المتغير إلى تيار ثابت باستخدام معدلات التيار (Rectifiers).

عند اتصال الأنودات الجلفنية بواسطة سلك موصل بالصلب المغمور فى إلكتروليت موصل، فإن الصلب يصبح فوراً الكاثود فى اتصال المعادن الغير متماثلة. الأنودات الجلفنية المستخدمة عادة هى معادن (الزنك، المغنسيوم أو الألومنيوم)، طبيعى أن لها جهود إذابة أعلا من الحديد أو الصلب (جدول 1/1). فمثلاً، فإن جهد الأكسدة القياسى للمغنسيوم فى التسلسل الجلفنى هو 2.37 فولت مقابل - 0.44 فولت للحديد. عند الالتصاق الأولى فإنه توجد قوة دفع مؤثرة ($E \Delta$) بين المغنسيوم والصلب بحوالى 1.5 فولت (مقاسه بقطب النحاس/ كبريتات النحاس القياسى) لتحريك التيار (طبقاً لمكونات الأنود ودرجة الحرارة .. الخ).

الشكل (1/13) يوضح أنود ضحية (جلفنى) منشأ على خط مواسير. طبقاً للقواعد التقليدية لسيريان التيار، فإن التيار يترك الأنود ويسير خلال الليكتروليت التربة إلى الماسورة، وبذا يحميها.

قاعدة أخرى هى أن نقطة خروج التيار إلى الإليكتروليت (التربة) تنتقل من سطح الماسورة إلى سطح الأنود. يعتبر التيار كما لو أن خروجه من الماسورة خلال سلك التوصيل إلى الأنود حيث يصرف إلى التربة. لذلك فإن إنشاءات أنود الحماية الكاثودية تمثل أحيانا نظم صرف أو خروج تيار.

عند استخدام مولدات الكهرباء أو معدلات التيار، فإن إنشاءات الحماية الكاثودية تسمى نظم التغذية بالتيار التأثيرى (Impressed current) فى هذه الحالة فإن تفاعلات أكسدة الأنود التى توفر الإليكترونات تحدث على أسطح الأنود. فمثلاً، أيونات معينة فى الإليكتروليت التى تحتوى على الأكسجين فى مكوناتها يحدث لها فقد فى الإليكترونات (أكسدة) ويتولد الأكسجين الجزيئى (O_2) على أسطح الأنود. يمكن أكسدة أنواع أخرى من الأيونات طبقاً لمكونات الماء (الإليكتروليت) والفولت المستخدم. ولكن مقارنة بالأنود الجلفنى (الضحية) فإن مادة أنود التيار التأثيرى المستمر لا يتآكل. فى الواقع، فإنه يتم اختيار الأنودات للاستخدام فى نظام التيار المستمر التأثيرى ليكون عمر استخدامها المفيد طويلاً.



شكل (1/13) أنود جلفنى يتآكل على خط مواسير تحت الأرض

مواد الأنود العادية للاستخدام فى حالة التيار المستمر فى التربة هى الجرافيت (الكربون) أو الحديد الزهر بمحتوى عالى من السيليكون. أنودات المعدن المغطاة بطبقة من البلاتين تستخدم فى التربة أو المياه المالحة. كل هذه قادرة على صرف كميات كبيرة من التيار الكهربى مع فقد قليل من مادة الأنود نفسها. كما تم شرحه سابقاً المصدر الرئيسى للإليكترونات هو من الأكسدة الكهروكيميائية للأيونات فى الإليكتروليت الملاصق.

الأنودات الضحية أو الجلفنية : Sacrificial or galvanic anodes

كمية تيار الحماية الكاثودية التى يمكن توفيرها (أو صرفها من) المنشأ باستخدام الأنودات الجلفنية تتحد بواسطة الآتى:

1. فرق الجهد المنخفض.
2. المقاومة الكهربائية للتربة أو الإليكتروليت،
3. التيار المفقود بتآكل الخلايا الموضعية على الأنودات بسبب الملوثات بسبب تآكل الخلية الموضعية، فإن أنودات المغنسيوم تكون كافية بنسبة 50% فقط. أى حوالى 50% من التيار المنتج بحلول المغنسيوم يذهب لمعاونة التآكل على الأنود نفسه.

سبائك خاصة وتقنيات سبك الأنود تستخدم لزيادة كفاءة أنودات المغنسيوم التجارية وأنودات الألومنيوم. ملوثات الحديد والنحاس تكون أقل ما يمكن. يتم سبك الزنك أو الإنديوم (Indium) مع الألومنيوم لزيادة الكفاءة. أنودات الألومنيوم لا يكون أدائها جيداً في التربة واستخدامها الرئيسي هو في مياه البحر المتدفقة.

الإمكانات التقليدية لخرج التيار لمعادن الأنود تحت تحميل من 200 - 700 مللي أمبير/ القدم المربع (مبنى على مساحة الأنود) كالآتي :

الأمبير / الساعة المؤثر		مكونات معدن الأنود
للرطل	للكيلو جرام	
1270	2800	سبيكة Hg - Zn - Al
500	1100	Mg - (H - I alloy)
370	820	زنك

أنودات الألومنيوم (سبائك Zn - Hg أو Zn - indium) تستخدم عادة على المنشآت البحرية ذلك بسبب الخرج العالي للتيار لوحدة الوزن.

سبيكة Al - Zn - In يزداد الرغبة في استخدامها.

يعتبر التوزيع الجيد للأنود من الأمور الحساسة بحيث كل أجزاء المنشأ تتلقى التيار المطلوب. عدد وأحجام (الوزن الكلي) للأنودات يتم اختياره لفترة زمنية طبقاً لعمر التشغيل (10 - 20 سنة) والتي تبني على كثافة التيار وسطح المعدن المعرض.

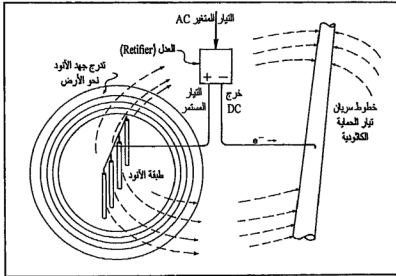
أنودات المغنسيوم تستخدم عادة لحماية خطوط المواسير بسبب جهد النفع العالي لها (-1.55 فولت مقابل قطب النحاس/ كبريتات النحاس مقارنة بـ 1.1 فولت للزنك والألومنيوم). يتم التصميم عادة لمدة خمس إلى عشر سنوات للمواسير المغطاة. أحجام الأنود تتراوح ما بين 8 إلى 23 كيلو جرام (17 إلى 50 رطل) يتم وضع أنودات لكل مفردة أو مزدوجة في المساحات الأنودية المحددة بعمليات المساحة الحقلية لجهود الخط وفي التربة ذات المقاومة المنخفضة. يستخدم مخلوط خاص من الجبس والطفل كمواد ملئ حول الأنودات الجلفنيه لخفض مقاومة خروج التيار. يوجد أنودات منفردة معبأة في شكاير مع مواد ملئ.

يتم توفير الحماية للطول الكلي على خط المواسير المغطى بمجموعات من أنودات المغنسيوم بفواصل على طول خط المواسير للتوزيع الجيد للتيار. كبديل يتم الحصول

على توزيع متجانس للتيار بواسطة شريط أنود المغنسيوم (Mg Ribbon Anode) الذى يوضع موازياً للماسورة ومتصل على مراحل. الأنود الشريطى مناسب فقط لخطوط المواسير القريبة وعليها طبقة تغطية جيدة حيث متطلبات التيار الكلى منخفضة. الزنك مؤثر عموماً فقط فى المياه المالحة والتربة ذات مالا يزيد عن 1000 أوم/سنتيمتر مقاومة. تستخدم الأنودات المثبتة لفترة خدمة طويلة على خطوط المواسير المغمورة فى مياه البحر والتي تغطيتها بطبقة من المونة الأسمنتية والأسفلت أو بأى طبقة تغطية سميكة.

نظام التغذية بالتيار المسلح (Impressed current systems)

الشكل (1/14) يوضح طبقة أنود باستخدام معدل التيار لتوفير تيار الحماية الكاثودية لجزء من خط مواسير مدفون.



شكل (1/14) نظام الحماية الكاثودية بالتيار المستمر

الأنودات المنفردة لخدمة التربة هي عادة قضبان اسطوانية مصنوعة من الجرافيت أو من حديد الزهر عالى السليكون وعادة تثبت عمودياً فى مجموعات (يفضل فى صف مستقيم) على طول خط المواسير. تقوى الحفر للأنودات الرأسية تكون بقطر أكبر من قطر الأنود ثلاث أو أربع مرات والفراغ المحيط بالأنود يتم ملؤه بحبيبات من الكوك أو مسحوق الجرافيت المدموك بانتظام وتجانس لخفض المقاومة ما بين الأنود والتربة. يمكن استخدام أنودات الحديد الزهر بدون طبقة الملى فى التربة ذات المقاومة المنخفضة.

إذا كانت الطبقة الصخرية السفلية تعيق الحفر العمودي، فإنه يمكن وضع قضبان الأنودات أفقياً على عمق الماسورة. فى المساحات المزدحمة يمكن توزيع قضبان الأنود المنفردة بالتأثير على طول المنشأ المطلوب حمايته بدلاً من طبقة المجموعات. يمكن استخدام ثقب حفر عميق مفرد لاحتواء واحد أو أكثر من أنودات التيار التأثيرى.

توجد أنواع كثيرة من المعدلات (Rectifiers) للتيار الكهربى لتعديله من التيار المتغير إلى التيار المستمر، بما فيها أنواع التبريد الهوائى وأنواع الغمر فى الزيت. مجال الجهد (الفولت) وخرج التيار (الأمبير) تقريباً غير محدد لمختلف أحجام المنشآت. كما توجد المعدلات الآلية التى تغير خرج التيار طبقاً للمطلوب لاستمرار الجهد الحالى على المنشأ المحمى. دائرة المعدل ذو المجال الواحد، يقنطره الموجه الكلية موضح تخطيطه فى الشكل (4/3) (Single phase, full wave bridge rectifier). لاحظ أن الطرف الموجب (+) لخرج التيار المستمر يتصل بالأنودات والطرف السالب (-) يتصل بالمنشأ المطلوب حمايته. علامات (+)، (-) على أطراف الخرج هى للإشارة الكهربائية فقط ولا يتم الخلط مع علامات موجب وسالب لتفاعلات نصف الخلية الكهروكيميائى. يجب الحرص نحو تأكيد أن الاستقطاب الكهربى يكون صحيحاً (كما فى الشكل (1/14)، وإلا فإن التآكل فى المنشأ سيتم تعجيله.

بالإضافة إلى مصدر الطاقة المحلى للتيار المستمر، فإنه يمكن استخدام مصادر طاقة كهربية للتيار المستمر فى حالة الأماكن البعيدة. وهذه تشمل :

1. مولدات الطاقة إما للتيار المستمر أو للتيار المتغير مع المعدل.
 2. المولدات الكهروحرارية (Thermoelectric) باستخدام التسخين بالوقود للثيرموكابل (fuel heated thermocouple) لإنتاج التيار الكهربى.
 3. مولدات الطاقة الكهربائية بالطاقة الشمسية.
 4. مولدات الطاقة من الرياح مع بطاريات التخزين.
- نوع الثيرمو اليكتروك مناسب عملياً ومؤثر لخطوط نقل الغاز الطويلة حيث يؤخذ الوقود من الخط المطلوب حمايته. عند 10 فولت، 10 أمبير تغذية بالمولد الحرارى إلى الطبقة الأرضية مع مقاومة I أوم تستهلك من 3000 إلى 3500 متر مكعب من

الغاز الطبيعي في العام. تستخدم الطاقة الشمسية للحماية الكاثودية لخطوط المواسير البعيدة وكذلك لقيسونات البئر. توجد الأنواع الآلية التي يمكنها تتبع الشمس.

نظم الحماية الكاثودية بالتيار التأثيرى (المستمر) تستخدم لبعض الأرصفة البحرية للحفر/ الإنتاج، خاصة عندما تكون متطلبات التيار مرتفعة جداً وأن الوزن الكلى للأنودات الجلفنية (الألومنيوم) يكون ضاراً. يتم توفير التيار المستمر بالمولدات الكهربائية. عادة يتم تثبيت الأنودات على أرجل الرصيف والكمرات العرضية (Cross members) فى أماكن مصممة لتحقيق التوزيع الجيد للتيار، وخاصة على الوصلات حيث الإجهاد يكون مرتفعاً. مواد الأنود المستخدمة على نطاق واسع للعمل فى البحر هى التيتانيوم المغطى بالبلاتين وكذلك الرصاص مع 6% من الفضة.

تأثير مسافة طبقة الأنود من المنشأ :

طبقات الأنود المدفونة بالتيار المستمر التأثيرى على خطوط المواسير أو أى منشأ آخر ضخم عادة توضع على مسافة بعيدة كهربياً عن المنشأ لتسهيل توزيع التيار. فى الشكل (1/14) الدوائر حول طبقة الأنود تمثل تدرج فى الفولت أو الجهد فى التربة. الجهد ما بين الأنود - التربة يكون أعلاه قرب الطبقة ويقل مع كل جزء من المسافة بعيداً. التغير فى الجهد يتناسب عكسياً مع حجم التربة التى يجب أن يسرى خلالها خروج التيار. فمثلاً، إذا تم قياس الجهد ما بين الأنود والتربة بواسطة الفولتمتر والقطب القياسى عند عدة فترات قصيرة مع الحركة بعيداً عن الطبقة، سنجد أن الفرق فى قراءات الجهد بين كل فترة يزداد صفراً مع كل قياس. حتى الوصول إلى نقطة حيث قراءات الجهد تظل ثابتة عملياً وتظهر عدم تغير واضح. كذلك المنشأ المحمى له منطقة تدرجات الجهد حوله وإلى الخارج إلى نقطة ثبات الجهد. تعتبر طبقة الأنود بعيدة كهربياً إذا كانت بعيدة بما يكفى فى حالة أن التدرج فى الجهد حولها وحول المنشأ لا يحدث بينهما تطابق.

يحدد نصف قطر التدرج فى الجهد (Potential gradient) بكمية سريان التيار ومقاومة التربة. الأنودات الفردية تصرف تيار أقل من مجموعات الأنودات ولذلك يمكن وضعها قريباً من المنشأ ولا تزال بعيدة كهربياً. الأوضاع القريبة لأنودات التيار التأثيرى التى يتم توزيعها تكون أحياناً مستخدمة فى المساحات المزدحمة لتجنب مشكلة التداخل على المنشآت القريبة الغير محمية (سيتم مناقشتها فيما بعد).

الأنودات القريبة تحمى مساحة أقل من إجمالى مساحة المنشأ لكل أنود ذلك لأن التيار ليس له المسافة الكافية التى خلالها ينتشر ويوفر التغطية، وبالعكس. الأنودات القريبة توفر كثافة تيار أعلا (امبير/وحدة المساحة) مع جهد دفع منخفض (فولت منخفض) لأن الممر الإلكترولى يكون قصيراً ويوفر مقاومة أقل. فى حالة خطوط المواسير المغطاة، طبقات الأنود (Anode Beds) القريبة التى تستخدم بالتيار التأثيرى يمكن أن تسبب جهود عالية جداً وكذلك تفكك طبقة التغطية على أجزاء من الماسورة التى تكون قريبة من الأنودات.

وجود جهود زائدة لا يحدث عند استخدام الأنودات الجلفنية القريبة لحماية الصلب المكشوف الغير مغطى. على الأرصفة البحرية، يتم التثبيت المباشر للأنودات الجلفنية (عادة ألومنيوم) على الأرجل والكمرات العرضية بقواصل عادة لا تزيد عن 30 سم (12 بوصة). يتم التوزيع الاستراتيجى للأنودات حول المنشأ للتوزيع المتجانس للتيار.

الجهود الكهربية وقواعد التصميم :

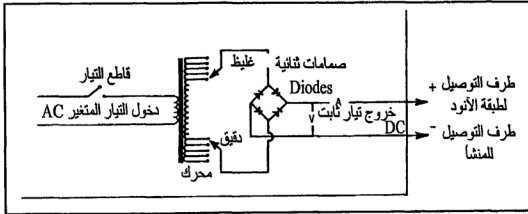
Electrical potentials and protection criteria

التصميم الهندسى لمنشآت الحماية الكاثودية يتطلب المعرفة لكثافة التيار اللازمة للوصول إلى الحالة المطلوبة للحماية. كما سبق توضيحه، يتم الوصول إلى الحالة المحمية عندما تكون فروق الجهد (وبذا سريان التيار) بين الأماكن الأنودية والكاثودية الأصلية غير موجودة. لذلك، فإن جهد المنشأ يستخدم طبيعياً كمعيار مفضل أو أساس للحماية بدلاً من الاعتماد على كثافة التيار المسحوبة المطلوب استخدامها. المشكلة كانت ومازالت مسألة قرار فى أى مستوى من الجهد يكون مطلوباً لمعظم المجالات البيئية المحيطة. أساس القواعد الثلاث المستخدمة عادة للجهد سيتم تناولها فى الآتى :

مساحات التآكل الأنودية على الصلب المدفون فى التربة الرطبة أو المغمور فى مياه مهواه تمثل جهود مقاسة بحوالى -0.8 فولت مقابل قطب النحاس/كبريتات النحاس ($\text{Cu} / \text{Cu SO}_4$) القياسى وحوالى -0.83 فولت مقابل الفضة / كلوريد الفضة (Ag / AgCl). المساحات الكاثودية لها جهود أقل سلبية (less Negative) أى أكثر إيجابية (More positive). فرق الجهد ΔE بين الأنودات والكاثودات يتم غالباً السيطرة عليه طبقاً لمعدل وصول الأكسجين عند مساحات الكاثود أى معدل إزالة الاستقطاب الكاثودى (Cathodic depolarization).

عند توصيل منشأ صلب مدفون أو مغمور مع أنود خارجي له جهد سلبي أعلا عن ذلك الأنودات المنشأ أو بمصدر تيار سالب (مثل الطرف السالب لمعدل التيار Rectifier)، فإن المساحات الكاثودية على الصلب تميل إلى الاستقطاب إلى جهد مواقع الأنود. وهذا يتطلب تيار كافي يتم توفيره من مصدر خارجي لأداء التفاعلات الكاثودية السطحية، ولا يتم سحب تيار إضافي من الأنودات المحلية.

فرق الجهد الموجود قبلاً لكل من الأنود والكاثود يتم الآن محوه ويصبح المنشأ محمياً. كل المنشأ الآن يكون عند جهد متجانس نسبياً ولكن هذا الجهد يكون دائماً أقل سلبية (Less Negative) (أو أكثر إيجاباً) عن ذلك للأنود الخارجي الذي يمد بالتيار. عملياً، يؤخذ جهد المنشأ المحمي - 0.85 فولت مقابل قطب النحاس/كبريتات النحاس القياسي أو - 0.8 فولت مقابل قطب الفضة / كلوريد الفضة لتوفير سماح الخطأ في القراءات. هذه هي أدنى جهود مقاسة لتأكيد حماية تامة مناسبة ويمكن أن يكون أعلا عند بعض النقاط. الجهود المتجانسة الحقيقية عادة لا يتم الحصول عليها ولكن الجهود السابق ذكرها هي المستخدمة كثيراً كقواعد أساسية لتحسين الحماية.



شكل (1/15) دائرة المعدل Rectifier

قواعد بديلة للحماية الكاثودية (متضمنة السابق) تكون مقبولة. أحدها هو إزالة أدنى جهد سلبي (كاثودي) بـ 0.3 فولت (300 مليفولت) عند كل النقاط على المنشأ بعد استخدام التيار. والآخر يتم قياسه بالفصل المؤقت لتيار الحماية (قفل جهاز تعديل التيار، Rectifier turned off) واختبار جهد المنشأ خلال الدقائق القليلة التالية. عند توقف تيار الحماية الكاثودية فإن جهد المنشأ عند نقطة الاختبار سينخفض في الحال

(يصبح أقل سلباً) ثم عندئذ يتحرك ببطء إلى أسفل نحو الجهد الأولى لعدم الحماية. فى حالة جهد الفصل (off) (الذى يقاس بعد الهبوط الأول السريع) ليكون 100 مللى فولت أكثر سلباً عن الجهد الأصلي لعدم الحماية عند كل نقطة اختبار، فإن المنشأ يعتبر أنه محمى مع توصيل التيار. هذا لا يتطلب أن تكون كل الجهود أعلا من -0.85 مقابل قطب النحاس/ كبريتات النحاس مع توصيل التيار. لقد أظهرت الدراسات الحديثة أن استقطاب 100 مللى فولت (فصل الجهد) كفائدة هو من المحتمل المؤثر الأكثر قبولاً للحماية فى مختلف أنواع التربة كما فى حالة خطوط المواسير الطويلة. قواطع التيار الآلية المبرمجة متوفرة لعملية فصل الجهد أو اختبارات الفصل اللحظى (Instant off)، والاختبار التداخل لنظام الحماية الكاثودية.

قياس جهد المنشأ (Measurements of structure potentials)

تقيم الجهد النسبية حول وعلى طول المنشآت المدفونة أو المغمورة يجب قياسها لتعيين:

1. إذا ما كانت الحماية مطلوبة.
2. أين سيتم وضع الآتودات.
3. ما هى كمية التيار المطلوب إمدادها.
4. ما إذا كانت الحماية قد تحققت أم لا.

الجهود عند نقط مختلفة يتم قياسها مقارنة بالقطب القياسى والذى هو ببساطة نصف خلية ثابت. أفضل الأقطاب القياسية للاستخدام الحلقى هى تلك ذات الثبات والمقاومة الطبيعية والتي تقاوم الاستقطاب (التغير فى الجهد) وهى بذلك تكون مناسبة كأقطاب قياسية.

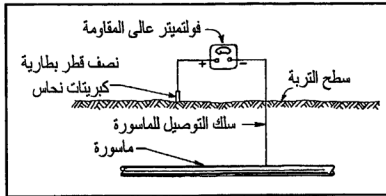
قطب النحاس/ كبريتات النحاس (Cu/CuSO_4) أو نصف الخلية هو المفضل لعمل الحماية الكاثودية فى التربة، ولكن قطب الفضة/ كلوريد الفضة هو المفضل للاستخدام فى مياه البحر. قيم الجهد المقاسة يجب دائماً أن تذكر القياسى مثل كذا فولت مقابل Cu/CuSO_4 ، Ag/AgCl ، الكالوميل المشبع.. الخ. نصف خلية Cu/CuSO_4 هى ببساطة عامود نحاس لامع أو أنبوبة مغمورة فى محلول مشبع من كبريتات النحاس. عادة

يوضع كلاً من المعدن والمحلول في وعاء من البلاستيك المتصل به سلك توصيل إلى أعلا وسدادة مقببة (لتوصيل الأيونات) عند القاع.

الشكل (1/16) يوضح وضع قياس الجهد عند نقطة على خط المواسير بقطب النحاس/ كبريتات النحاس القياسي مغموراً في التربة فوق خط المواسير مباشرة. هذه القيم تعرف بأنها الجهود ما بين الماسورة - إلى - التربة (P/S). الاختلافات في قراءات الجهد عند نقط مختلفة على طول الخط يشار لها الانخفاضات في الجهد (IR drops). وهذا مقبول حيث في قانون أوم

$$E = I \times R$$

(المقاومة بالأوم التيار بالأمبير الجهد بالفولت)



شكل (1/16) قياس جهد الماسورة / التربة على خط المواسير

القطب القياسي يكون متصلاً دائماً بالطرف (+) للميليفولتميتر (50K أوم أو أكبر دخل المقاومة) أو البوتنشيوميتر (Potentiometer). جهد الماسورة المقاس (ملى فولت) يتم تسجيله كقيمة سالبة (-).

توقع عدة قيم لجهد الماسورة التربة (P/S) مأخوذة على مسافة على طول خط المواسير الغير مغطى والغير محمى يمكن أن تشبه الشكل (1/17). الخط الموصل لنقط البيانات يسمى الشكل العام للجهد. لاحظ أن المساحات ذات الجهد الأكثر سلبية هي الأنودات أو النقط الساخنة (Hot spots). عادة يحدث هذا في المناطق ذات أدنى مقاومة للتربة مثل الطفل المبلل بالتهوية الضعيفة - للتصميم الأفضل يتم تكرار

القراءات أقرب من 30 متر (100 قدم) كفواصل الموضح في الشكل (1/17) يتم عمله خلال المساحات الموضحة لتكون نقطة ساخنة.

كقاعدة عامة، يحدث التآكل عند أنود النقاط الساخنة الموضحة بالنقط ذات أعلا جهد سلبي. الاستثناء لهذه القاعدة العامة يمكن أن يحدث عند حدوث التآكل للخط أو المنشأ الغير محمي (عموماً في مساحة محدودة) بواسطة .

1. التداخل من منشأ مجاور الذى يكون تحت الحماية الكاثودية. أو

2. صرف التيار الشارد الداخلى من خطوط قوى الجهد العالى أو من نظام كهربى أرضى قوى.

عند وجود تداخل، من تيارات شاردة أو أرضية، سيظهر وادى من الجهود المنخفضة الغير عادية (أقل سلبية) على الشكل العام لتوقيع النقط وبين صرف التيار (التآكل) عند تلك النقط. أى انخفاض (Dips) غير عادى فى الشكل العام (Profile) يتم بحثه لتعيين السبب وإجراء التصحيح المطلوب. قراءات (P/S) الغير منتظمة والمتأرجحة يتم كذلك دراستها وبحثها ذلك لأن هذا يبين وجود دخول تيارات شاردة متغيرة.

عند وجود جهود منخفضة ثابتة ولكن غير عادية على مسافة صغيرة من الماسورة، يتم عمل اختبارات إضافية بتحريك قطب النحاس/كبريتات النحاس القياسى عرضياً (عمودى) بعيداً عن الماسورة عند هذا المكان. إذا كانت القراءة العمودية المأخوذة حوالى 8 إلى 10 متر (25 إلى 30 قدم) بعيداً تكون حتى أقل سلبية (أكثر إيجابية) عن تلك المأخوذة مباشرة فوق الماسورة، فإنه توجد نقطة ساخنة أنودية ومن المحتمل أن تكون بتأثيرات تداخل.

الداخل - الآلية والتصحيح : (Interference Mechanism correction)

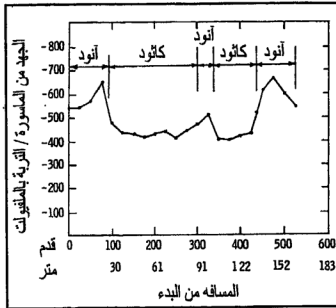
الآن يكون من المهم مناقشة التداخل بتفصيل أكثر نظراً لأنه مشكلة تزداد فى عمليات إنتاج البترول والغاز وخطوط المواسير .

الشرح العملى لتأثير التداخل بين خطوط المواسير يمكن مشاهدته من الشكل (1/14). الموضح خط المواسير المحمى كاثودياً بواسطة معدن التيار وإنشاءات طبقة أنود أرضية. بفرض أن هناك خط مواسير آخر قريب يمر مائلاً قريباً من الطبقة الأرضية (Ground bed) عند نقطة واحدة (خلال المنطقة ذات الجهود العالية) ما بين

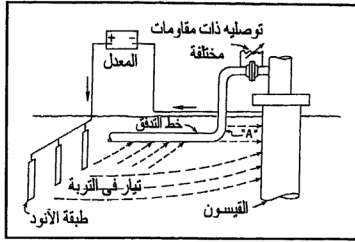
الأنود والتربة) وقريباً من خط المواسير المحمي وبعيداً إلى مسافة ما. خط المواسير الثاني ليس متصلًا كهربياً لأي من الطبقة الأرضية أو الخط المحمي. فهو معزول كهربياً، ولكنه يقاطع خطوط تيار الحماية الكاثودية التي تسري من الأنود، ولكونه موصل أفضل عن التربة، فإن بعضاً من تيار أنود الطبقة الأرضية يتم التقاطه عليه. التيار يحمل بخط المواسير الثاني إلى النقطة حيث يمر قريباً من الخط المحمي. هنا يقفز التيار من خط المواسير الثاني ويسير مسافة قصيرة نحو خط المواسير المحمي والعودة ثانياً إلى دائرة المعدل (Rectifier circuit). يحدث التآكل على خط المواسير الثاني حيث منطقة خروج التيار من الخط. اختبارات جهد الماسورة إلى التربة على كلا الخطين عند أقرب النقط بينهما يمكن أن تبين فرق الجهد من عدة أجزاء من عشرة إلى أكبر من واحد فولت. فمثلاً، يمكن أن يكون جهد الخط المحمي -0.85 فولت مقابل $Cu/CuSO_4$ بينما الخط الغير محمي (حيث يعبر أو يمر قريباً من الآخر) قد يكون -0.3 فولت مقابل $Cu/CuSO_4$. كقاعدة عامة الجهد المقاس للخط الغير محمي عند نقطة التداخل سيكون أقل بـ 0.2 فولت أو أكثر (أقل سلبية) عن قراءات الجهد المأخوذة على نفس الخط على مسافة 8 إلى 10 متر على أي من الجانبين. يظهر هذا الاختلاف ويختفي عندما يكون المعدل على الخط المحمي في حالة توصيل وفصل (Turned On And Off). وفي حالات التداخل كما سبق توضيحه، يمكن عادة وضع سلك موصل بين الخطين عند نقطة التداخل. بدلاً من سريان التيار خلال التربة فإن التيار عندئذ يمر بدون أي ضرر خلال وصلة الموصل وفرق الجهد بين الخطين عند هذه النقطة يتم إبعاده. كمية التيار المار التي تمر خلال الوصلة يمكن ضبطها بواسطة مقاومة لرفع جهد النقطة للخط الغير محمي إلى قيمة أعلا قليلاً (أكثر سلباً) عن الجهود الغير محمية المقاسة على نفس الخط على مسافة 20 إلى 30 متر (65 إلى 100 قدم). هذا عادة يكون مقبولا ويسبب تجنب الصرف الزائد للتيار من المعدل خاصة حيث عندما يكون الخط الثاني هو الأضعف. رباط التداخل بين الخطوط التي تتبع شركات مختلفة يجب أن يوافق عليه من الجهتين وكذلك مراعاة أي نظم قانونية.

الشكل (1/18) يوضح رباط التداخل القابل للضبط خلال فلنجة عزل الموصلة لخط التدفق المدفون مع قيسون البئر المحمي كاثودياً. بدون الرباط، فإن تيار التداخل على خط التدفق المعزول كهربياً سيترك (يخرج) إلى التربة عند النقطة "A" محدثاً التآكل على خط التدفق. لتصحيح هذه المشكلة فإنه يتم ضبط التيار المار خلال الرباط

لرفع الجهد ما بين الماسورة التربة (P/S) لخط التدفق عند النقطة "A" إلى قريباً من جهد رأس البئر ما أمكن بينما يظل خلال حدود خرج (الأمبير) للمعدل. جزء خط التدفق الأقرب إلى رأس البئر يكون عندئذ تحت الحماية الكاثودية من نظام الحماية الكاثودية لقيسون البئر. إذا كان صرف التيار الزائد على المعدل أكبر من ذلك لمعدل الخرج المسوح به (بالأمبير)، فإن الفلنجة عندئذ تامة العزل (بدون رباط خلالها) مع وضع أنود مغنسيوم على خط التدفق عند النقطة "A" لصرف تيار التداخل. إنشاء أنود المغنسيوم يفيد في زيادة الجهد السالب لخط التدفق عند النقطة "A" إلى قريباً من ذلك لرأس البئر المحمية كاثودياً وبذلك يتم إبعاد تآكل التداخل على خط التدفق. يمكن خفض خرج التيار للأنود الجلفني بمقاومة متغيرة موضوعة في السلك الموصل للأنود المتصل مع خط التدفق. بهذه الوسائل جهد الماسورة - التربة (P/S) عند النقطة "A" يمكن المحافظة عليه ليكون ليس أعلا من ذلك لرأس البئر لزيادة عمر الأنود.



شكل (17/ 1) الشكل العام للجهد على طول خط المواسير



شكل (1/18) رباط تداخل على فلنجة عزل عند قيسون بئر بالحماية الكاثودية

في المثال للشكل (1/18) تستخدم وصلة العزل للعزل الكهربى للقيون عن المعدة المحيطة وبذا يحتفظ بتيار الحماية الكاثودية للقيسون. تجهيزات أخرى مستخدمة فى العزل الكهربى للمنشآت المحمية بالحماية الكاثودية هى وصلات العزل من البلاستيك، وكذلك الجلب من البلاستيك.

توجد تجهيزات أرضى خاصة لاستمرار العزل المطلوب بينما يسمح باضطراب الفولت (Voltage surges) لتتصرف نحو الأرض. الاختراقات الضوئية أو إدخال اضطرابات التيار المتغير (AC current surges) يمكن أن يحطم تجهيزات عزل الحماية الكاثودية وذلك بحرق العزل من البلاستيك، وأغطية المسامير. درجة الحرارة العالية هى سبب آخر للتلف. عند فقد العزل، فإن الحماية الكاثودية ستفقد كذلك إذا كان تيار الحماية الكاثودية غير كافى لاستمرار جهد الحماية على كل المعدة المتصلة الآن. تجهيزات العزل مثل فلنجات العزل يجب اختيارها من أن إلى آخر للحماية من حدوث التسرب.

الأعمال المساحية للجهد للمنشأ البحرى:

الجهود على طول أغطية الأرجل والوصلات للرصيف البحرى يتم قياسها بنفس الطريقة العامة كما هو موضح فى الشكل (1/19)، عدا أن نصف الخلية القياسى يتم إنزاله بواسطة سلك موصل طويل إلى أعماق تم قياسها. يجب الحرص نحو وضع

نصف الخلية القياسية على نفس المسافة بعيداً عن المنشأ لكل قراءة (عادة 15 - 20 سم أو 6 - 8 بوصة). في المساحات حيث التيارات الشديدة يستخدم الغطاسين لوضع نصف الخلية. تستخدم نصف الخلية القياسية $Ag/AgCl$ حيث يقبل عموماً - 0.8 فولت (- 800 مليفولت) كقاعدة تصميمية للحماية. قاعدة فصل الجهد (Off potential) 100 مللي فولت كذلك مقبولة وذلك عند استخدام الحماية الكاثودية بالتيار التآثري (المستمر). أحياناً يستخدم أنصاف الخلية المثبتة باستمرار كمؤشر وذلك في النقط الحساسة على المنشأ البحرى لتوفير المسح المستمر للجهود ما بين المنشأ والماء عند هذه النقطة.

الأعمال المساحية للجهد السطحي : (Surface potential surveys)

طريقة الأعمال المساحية للجهد ما بين الماسورة - التربة (P/S) للموضحة في الشكل (4/16) تتطلب التصاق مباشر أو سلك اختبار أو قضيب ما بين الماسورة المدفونة والطرف السالب (-) لفولتميتر على المقاومة أو البوتنشيوميتر. يمكن كذلك توصيل الماسورة عند المكان القائم (Riser). لتجنب عمل اتصال مع الماسورة لكل قراءة فإن المساحة السطحية للجهد تتم كالآتى :

القراءة الأولية أو الأساسية تتم كما هو موضح في الشكل (1/16) باستخدام نصف خلية قياسية واحدة فقط كما في الشكل. يتم تسجيل القراءة الأولية الأساسية، فمثلاً ، (- 0.65) فولت مقابل نصف خلية النحاس/ كبريتات النحاس. عندئذ يتم إبعاد الالتصاق المباشرة للماسورة وذلك باستبدال نصف خلية آخر بدلاً من عامود أو سلك الالتصاق (Contacting rod). كلا من نصف البطارية القياسية المتصل واحد منها بكل جانب للفولتميتر، يتم أولاً اختبارهم بضبط أطرافهم المبتلة معاً وملاحظة إنحراف إبرة القياس. إذا كان إنحراف إبرة القياس أقل من 2 مليفولت أثناء هذا الاختبار، فإن نصفى البطارية يكونوا متماثلين ويمكن استئناف اختبار الماسورة.

زوج نصف البطارية المتماثل يمكن إيجاده بتكرار الاختبار طبقاً للمطلوب. نصف الخلية I (المستخدمة في القراءة الأولية P/S أثناء التصاق الماسورة) يتم تركها في المكان I ونصف البطارية II يتم ضغطها في التربة فوق خط المواسير مباشرة عند المكان II.

إذا كان الفاصل المخطط بين قراءات P/S هو 30 متر (100 قدم)، عندئذ فإن المكان II هو 60 متر (200 قدم) على طول خط المواسير بعيداً عن النقطة حيث تم عمل التصاق مباشر مع الماسورة. يتم عمل القراءة الثانية بين نصفى البطارية الآن فى التربة فوق الماسورة. فمثلاً، القراءة الثانية أظهرت فرق جهد بين نصفى الخلية بـ 0.1 فولت (10 ملى فولت) مع نصف البطارية II (المتقدمة) تكون موجبة (+). فرق الجهد (ΔE) بين نصفى البطارية يضاف عددياً إلى قراءة الجهد - الماسورة - التربة (P/S) الأولى بـ - 0,65 للحصول على القراءة الثانية (P/S) بـ - 0,75 بالمقارنة، إذا كانت نصف الخلية الأمامية (رقم II) يكون سالب (-) على الفولتميتر، ΔE فإنه يتم استبدال ΔE من القراءة الأولية بقيمة - 0,55 للقراءة الثانية P/S. نصف الخلية II يتم تركه فى مكان II ونصف الخلية I يتم تحريكه إلى الأمام لمسافة 30 متر (100 قدم) إلى المكان رقم III ثم قراءة ΔE ، تضاف هذه القراءة أو تطرح من قيمة P/S السابقة طبقاً للاستقطاب + أو - لنصف الخلية الأمامى كما سبق شرحه.

لكميات التى يتم الحصول عليها يتم توقييعها لعمل الشكل العام للجهد لطول خط المواسير الجارى استطلاعة. ثانياً، النقط ذات أعلا قيم سلبية P/S على الشكل العام للجهد توضح النقط الأنودية الساخنة وذلك فى حالة عدم وجود تيارات شاردة أو متداخلة. يفضل للأداء الجيد عمل الاستطلاع لـ P/S بفواصل أقرب لحوالى 5-10 متر (15-35 قدم) بين نصفى البطارية على المساحات المشكوك فيها وذلك للتحديد الدقيق للنقط الساخنة.

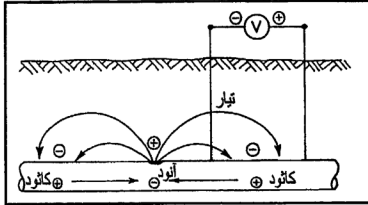
المساحة السطحية للجهد باستخدام نصفى البطارية كما سبق شرحه تكون معرضة لخطأ تراكمى فى القراءات وذلك مع التعرض لاختلافات التربة. لذلك ينصح بالبداية بقراءة أساس جديدة حوالى كل 300 - 400 متر (1000 إلى 1300 قدم) وذلك بإعادة الالتصاق بالماسورة. البدء بقراءة أساس جديدة هام خاصة عند ما يكون هناك شك عند إعادة الاستطلاع بخصوص المناطق الأنودية الساخنة.

طريقة خفض الجهد (IR Drop method)

هذه الاختبارات يتم عملها باستخدام قضب للتوصيل بفواصل من 30 إلى 150 متر (100 إلى 500 قدم)، كما هو موضح فى الشكل (1/19). لا يتم استخدام خلايا قياسية. فرق الجهد (IR) بين نقط الالتصاق يتم قياسه. السريان التقليدى للتيار (عكس

سريان الإلكترونات) في الماسورة يفترض أنه من الموجب إلى السالب. عند الوصول إلى المساحة الأنودية والمرور بها، فإنه سيلاحظ انعكاس في اتجاه سريان التيار، موضحاً مكان الأنود (على الماسورة) حيث يخرج التيار التقلدي إلى الأرض. يتم تكرار اختبارات بفواصل أقرب وذلك للتعرف الأفضل على مكان الأنود.

هذه الطريقة نادرة الاستخدام للمواسير المدفونة على عمق كبير وذلك بسبب تكاليف الوصلات المتعددة للاتصال. ولكن، أساساً تستخدم نفس الطريقة للكشف عن المساحات الأنودية على قيسون البئر (Well casing) وذلك بإزالة أداة خاصة لقياس شكل الجهد على القيسون على خط السلك. الأداة لها سكاكين التتبع بالاتصال بفواصل 7.6 متر (25 قدم). مع تحرك الأداة لأعلى من نقطة إلى نقطة، فإنه يتم تسجيل فرق الجهد بين سكاكين الاتصال من البوتنشيوميتر على السطح. التصاق القاع يعطى له إشارة استقطاب سالب (-) للقياس. توقيع قيم الملى فولت (MV) مقابل العمل سيبين انعكاسات سريان التيار عبر المناطق الأنودية.



شكل (1/19) طرق خفض الجهد أو سريان التيار لتعيين المناطق الآتودية

تأثير الحماية الكاثودية على جهود المنشأ :

بعد استخدام نظام الحماية الكاثودية الذي تم تصميمه جيداً على المنشأ، فإن العودة إلى الأعمال المساحية للجهد ستبين أن الجهد عند النقاط المختلفة قد ارتفع إلى قيمة منتظمة وعالية السلبية ومعقولة. كما تم توضيحه سابقاً فإن كل الجهود يجب أن تكون - 0,85 فولت مقابل النحاس/ كبريتات النحاس أو أعلا (- 0.8 أو أعلا مقابل قطب $(Ag/AgCl)$.

كل القيم المنخفضة الموضحة في الشكل (1/17) ستكون قد زادت إلى أو أكبر من الجهد الأصلي للمساحات الأنودية الأصلية. وهذا يتطابق مع النظرية السابق شرحها. النقطة الهامة هي أن فروق الجهد الموجود أصلاً في المنشأ تم إزالتها. حيث أن كل المنشأ الآن عند جهد متجانس عالي، سريان التيار من نقطة إلى أخرى يكون قليلاً أو معدوماً (والتآكل) على المنشأ. الفرق الرئيسي في الجهد هو الآن ما بين كل المنشأ وطبقة الأنود.

قياسات مقاومة التربة :

هذه تقنية هامة لاستخدام العمل المساحي بين الماسورة التربة P/S للكشف عن النقاط الساخنة الأنودية على طول الخط وكذلك لاختيار أماكن طبقات الأنود (Anode Beds). عدوانية التربة تكون قريبة دائماً من التناسب العكسي مع مقاومتها، ذلك لأن المقاومة المنخفضة تعني احتمالات عالية للتآكل.

الجدول (4/2) هو دليل عام لتقسيم عدوانية (Corrosivities) التربة بقيم مقاومة مقاسه.

جدول (4/2) تصنيف عدوانية التربة بالمقاومة :

Classification of corrosivity by resistivity

مقاومة التربة بالأوم-سم	الاستعداد للتآكل
1500 >	شديد العدوانية
5000 - 1500	عدوانية
10000 - 5000	متوسطة
25000 - 10000	ضعيفة العدوانية
أكبر من 25000	عموماً غير عدوانية في حالة التجانس

وحدة المقاومة هي أوم - سنتيمتر (أوم - سم)، وهذه تساوي المقاومة بالأوم لمكعب مادة ذات بعد اسم على كل جانب. المقاومة هي من صفات المادة ويجب عدم اللبس بينها وبين المقاومة في الدائرة الكهربائية.

علاقتهم يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية

$$P = \frac{R}{L} \cdot \frac{L}{A}$$

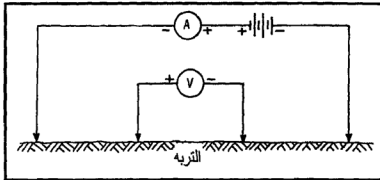
حيث P = المقاومة أوم - سم (Resistivity)

R = المقاوم بالأوم (Resistance)

L = الطول بالفلتيمتر

A = المساحة سم²

الطريقة الأكثر استخداماً لقياس مقاومة التربة (Resistivity) تستخدم أجهزة لها دوائر لحث تيار مقياس بين خابورين (2 pins) الخارجيين وقياس التغير في الفولت بين الخابورين الداخليين كما هو موضح في الشكل (1/20). تم رسم دائرة تيار مستمر لتوضيح المبدأ، ولكن الأجهزة الحديثة تستخدم التيار المتغير وجهاز القياس يقرأ قسيم أوم-سم مباشرة.



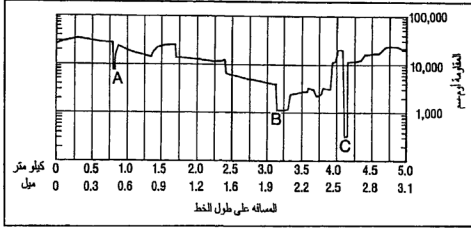
شكل (1/20) طريقة 4 خابور لقياس مقاومة التربة

الشكل (1/21) يوضح مقاومة التربة على طول خط المواسير حيث تعبر كلاً من التربة الجافة والتربة السبخية المستنقعة. النقاط ذات المقاومة المنخفضة وبذا احتمال النقاط الأنودية الساخنة موضحة عند A, B, C . فروق الجهد بين الماسورة التربة P/S القريبة من بعضها نتيجة العمل المساحى يوضح أقصى إرتفاعات للجهود متطابقة مع أماكن التربة ذات المقاومة المنخفضة بما يؤكد وجود النقاط الساخنة. فمثلاً، المنطقة أنودية ستكون حيث مقاومة التربة أقل من 5000 أوم-سم وجهود الماسورة/ التربة P/S أعلا من 0,6 فولت مقابل قطب $(Cu/CuSO_4)$. مقاومة التربة عادة تجرى

أولاً، يليها الأعمال المساحية الجهد التربة/ الماسورة (P/S)، على الأقل خلال المناطق ذات أدنى مقاومة للتربة.

الاختبار الحقلى لمتطلبات التيار :

تتم حماية النقاط الساخنة لخط المواسير الغير مغطى وذلك بربط الأنودات الجلفنية عند المناطق الأنودية المختارة ثم إعادة استطلاع الجهود على طول الخط. يتم إضافة أنودات إضافية عند الحاجة للحصول على شكل عام متجانس للجهود. تطوّر هندسى الموصى به حيث يلزم الحماية الكاملة للخط المغطى، هو بوضع طبقة أنود أرضية مؤقتة مع مصدر طاقة. ماكينة لحام ذات نوعية جيدة ذات أمبيرات خرج متغيرة تكون مصدر مناسب للطاقة. الطبقة الأرضية المؤقتة (للأنودات) قد تتكون من قطعة أو أكثر من ماسورة نظيفة (ذات قطر 5 - 10سم) مثبتة فى ثقب الحفر الذى يملأ بمياه البحر.



شكل (1/21) الشكل العام لمقاومة التربة على طول خط المواسير

يتم توصيل مواسير الطبقة الأرضية بسلك موصل بالطرف الموجب (+) لمصدر الطاقة والطرف السالب (-) يتصل بخط المواسير. الجهد المطلوب بمصدر الطاقة ليس هام. عادة يتم وضع الطبقة الأرضية 15 - 30 متر على جانب واحد من خط المواسير وعدد المواسير فى الطبقة الأرضية يمكن أن يتغير لخفض أو لزيادة سريان التيار. إجمالى سريان التيار (الأمبيرات) من مصدر الطاقة يتم ضبطه حتى الجهد (P/S) على خط المواسير يصل إلى مستوى الحماية مقابل - 0,85 فولت بالنسبة لقطب قياسى $Cu/CuSO_4$.

القاعدة العامة لتقدير متطلبات التيار على خط المواسير المغطى هي.

2 مللى أمبير \times إجمالى المساحة السطحية لخط المواسير بالقدم المربع $\times 0.02$
 هذا الحساب يفترض أن 2% من مساحة خط المواسير يكون عارياً وغير مغطى أو
 مغطى بطريقة غير جيدة.

نظم الأنودات الجلفينية [الضحية] والتيار الحثى :

Sacrificed – Impressed current systems

على خطوط المواسير وقيسونات الآبار حيث متطلبات إجمالى التيار تكون أكثر
 من 2 – 3 أمبير وكذلك المطلوب فرق جهد عالى لخفض عدد الطبقات الأرضية
 المطلوبة، يفضل عموماً نظم التيار الحثى عن الأنودات الجلفينية.

على العكس، فإن أنودات المغنسيوم يمكن أن تكون أفضل لحماية خطوط
 المواسير التى بها تغطية جيدة فى الأماكن البعيدة حيث الطاقة الكهربائية تكون غير
 متاحة وحيث يصعب استخدام الطاقة الشمسية أو الحرارية الكهربائية.

يتم وضع طبقات الأنود على طول خط المواسير عند مناطق أنودية تم تحديدها بالأعمال
 المساحية للجهد ما بين الماسورة/ التربة (P/S) وفى التربة ذات أدنى مقاومة.

أنودات المغنسيوم المنفردة يجب أن تكون بفواصل لا يقل عن 15 متر (50 قدم)
 للحصول على أكبر خرج للتيار. الأنودات ذات الفواصل المتقاربة والمزدوجة عادة
 يتم تجميعها فى طبقات (فى التربة ذات المقاومة المنخفضة) ولكن الخرج لكل أنود يتم
 خفضه بسبب تأثير التكدس. هذا موضح فى البيانات بالجدول (4/3). يمكن ملاحظة
 أن إجمالى خرج التيار لأنودات الطبقة الأرضية لا يزداد بسبب زيادة عدد الأنودات
 فى الطبقة. شركات خدمة الحماية الكاثودية تستخدم جداول كاملة ومخططات وبيانات
 لتصميم طبقات أنود المغنسيوم لمختلف أنواع التربة ولمختلف الفواصل بين الأنودات.
 يعتمد حجم ووزن الأنود أساساً طبقاً لعمر الخدمة المطلوب للطبقة قبل الحاجة إلى
 الاستبدال. قابلية وتكلفة الإنشاءات أو الاستبدال تلك كذلك عوامل هامة فى اتخاذ
 قرارات التصميم.

كما سبق توضيحه، تستخدم سبائك خاصة عموماً لإنشاءات الأنود الجلفنى على
 المنشآت البحرية. لقد أثبت هذا النوع أنه مناسب واقتصادى فى المياه الضحلة نسبياً
 مثل خليج مكسيكو. فى المياه العميقة حيث متطلبات كثافة التيار تزيد عن 15 مللى

أمبير/القدم المربع، فإنه عادة يفضل استخدام نظام التيار التأثري في نظم الحماية الكاثودية لزيادة عمر الخدمة.

تم نشر تقنيات حديثة مساعدة في عملية الحماية الكاثودية للمنشآت البحرية باستخدام الكمبيوتر.

جدول (4/3) خرج التيار التقريبي لأنودات المغنسيوم

(1) عدد الأنودات	(2) إجمالي خرج التيار بالملي أمبير		
	وزن 17 رطل	وزن 32 رطل	وزن 50 رطل
1	100	116	130
5	320	373	416
10	480	557	624

1- أنودات المغنسيوم التجارية (H-I) بفواصل 3 متر.

2- بفرض مقاومة التربة 1250 أوم-سم

قيم الخرج تنخفض بنسبة 50% إذا كانت مقاومة التربة 3000 أوم-سم.

قيم الخرج تزداد بنسبة 125% إذا كانت مقاومة التربة 500 أوم-سم.

حماية الخزانات وأوعية معالجة الزيت :

القاع السفلى الغير مغطى لخزانات المياه، خزانات حفظ الزيت والأوعية المشابهة الذي يرتكز على الأرض يمكن حمايته عادة بأنودات المغنسيوم الجلفينية. إجمالي مساحة القاع يتم حسابها ويتم وضع العدد الكافي من الأنودات (سواء المعبأة مسبقاً أو التي يتم إعداد طبقة الملئ حولها) في التربة حول محيط الخزان لتوفير 8 - 10 ملي أمبير/القدم المربع. التوصيل بالخزان يتم بأسلاك توصيل لكل أنود. يتم عادة قياس خرج الأنود وضبطه بمقاومة متغيرة لزيادة عمر الخدمة للأنود. أعمدة النحاس المغطاة للأرضى (Grounding) لتفادي الصاعقة لا يتم استخدامها ذلك لأنها تولد حالة للتصاق المعادن الغير متماثلة الغير مطلوبة.

داخل الخزانات المغطاة من الداخل يمكن كذلك حمايتها كاثودياً باستخدام أنودات المغنسيوم الغير مغطاة المعلقة في كل غرفة. أسلاك التوصيل للأنود من أنودات المغنسيوم المنفردة في الخزانات الضخمة يتم عادة إدخالها معزولة من حائط الخزان العلوى أو من ظهر السفينة. الخرج لكل يتم عادة ضبطه بواسطة مقاومة فى الخط

لتوفير 2 - 3 مللى أمبير/القدم المربع)(21-33 مللى أمبير/المتر المربع) لسطح الجدار المغطى جيداً.

أنودات التيار الحثى التى يتم تغذيتها باستخدام جهاز معدل التيار (Rectifier) تستخدم للخرانات الغير مغطاة وأوعية المعالجة. كل الأسطح المعدنية الملتصقة بجسم مستمر من المياه المالحة يجب أن تكون على خط البصر المباشر لما لا يقل عن واحد أنود . يجب وضع أنود واحد أو أكثر على كل جانب من حوائط الحجرة أو العوائق (Baffles) لتجنب الحجب (Shielding). خرج التيار من أنودات التيار الحثى الموزعة فى غرفة الخزانات الغير مغطاة بمواد الحماية أو أوانى المعالجة (الغير مغطاة) يمكن ضبطه منفرداً أو أن التصميم قد يسمح بانتظام سريان التيار من كل . كثافة التيار المستخدمة يمكن أن تكون مثل 15 مللى أمبير/ القدم المربع (160 مللى أمبير/المتر المربع) إذا كان الماء فى الوعاء حامضى أو محتوياً على H_2S .

الفصل الخامس

التغطية للحماية والبلاستيكات

مقدمة :

فى هذا الفصل سيتم تناول الآتى :

- أنواع البلاستيك ومواد التغطية المستخدمة فى عمليات حقول البترول.
- طرق تجهيز السطح.
- عمليات الاستخدام والتفتيش.
- أنواع مواد التغطية المناسبة لعمليات إنتاج البترول.
- الاختبارات.

الخطوات الرئيسية للحصول على طبقة تغطية جيدة وهى

- اختيار نظام التغطية المناسب.
- الإعداد الجيد للسطح.
- التطبيق الحذر لطبقة التغطية.

لهذا، فإن أنواع التغطية والبلاستيك المستخدمة كثيراً فى صناعة البترول تقع تحت ستة مجموعات. وهذه المواد هى التى تستخدم فى تغطية مهمات المواسير، الخزانات، والأواني الأخرى والمنشآت مثل المنصات البحرية وهى كالاتى:

أ - ذات الأساس من الهيدروكربون.

- طبيعى (الأسفلت والماسك، الكولتار، الدهون).
- صناعى (بولى إيثيلين، بولى بروبيلين، بيوتادى إين سيترين، اكريلونايتريل، بيوتادى إين - استيرين (ABS)).

ب- الراتنجات أو البلاستيك

الايوكسيات، الأكليريك، البولى يوريثين، الفينولات، البولى إيستر، المطاط المكلور، زيوت الجفاف.

ج- المجموعات : الكولتار أيبوكسى.

د - المعدنية:

(1) مسوق الزنك، مادة الربط الغير عضوية، مادة الربط العضوية،

(2) مصهور، ألواح أو مرسب كيمياوياً ، ألومنيوم، نيكل، صلب مقاوم، زنك.

هـ - التغليف بالأسمنت والخرسانة.

و - مواد مركبة غير عضوية (السيراميك - الزجاج، السليكونات).

مختصر لخواص البلاستيك ومواد التغطية :

أ - ذات الأساس من الهيدروكربون:

المعدنية .

أ - مسحوق للزنك.

▪ مادة ربط عضوية.

▪ مادة ربط غير عضوية

ب- مصهور، ترسيب كهربى أو كيمياوى

▪ الألومنيوم.

▪ النيكل.

▪ الصلب المقاوم.

▪ الزنك (الجلفنة)

التغطية بالمونة الأسمنتية أو الخرسانة

المواد المركبة (الغير عضوية)

أ- للسيراميك - الزجاج.

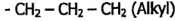
ب- السيليكونات.

خواص الأنواع العامة :

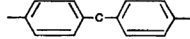
الخواص الكيماوية وتفاصيل المكونات لكل أنواع البلاستيك ومواد التغطية كثيرة جداً. ولكن سيتم تناول طبيعتها الأساسية وخواصها وذلك لكل نوع.

أ- ذات الأساس من الهيدروكربون طبيعي (Hydrocarbon base – Natural)

كما هو واضح من الاسم، فإن هذه المواد تكون أساس ذات سلسلة هيدروكربون متكررة.



And



(حلقة البنزين -C₆H₆)

مخلفات الأسفلت من عمليات تقطير البترول والكوئار (قطران الفحم) من الفحم هو من المواد المألوفة، بالإضافة إلى الوزن الجزيئي العالي للهيدروكربونات، فإن هذه المواد الطبيعية تحتوي على مجموعات مختلفة من الأكسجين، النيتروجين، الكبريت والتي تؤثر على إذابتها، وكذلك على نقطة الانصهار، ومقاومة الأكسدة والتحلل البكتيريولوجي.

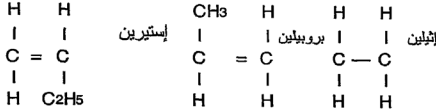
مواد الأسفلت والكوئار لها تاريخ طويل في الاستخدام لحماية خطوط المواسير المدفونة وقيعان الخزانات، وهذه عادة يتم استخدامها وهي في الحالة المنصهرة ويتم تقويتها بلفائف من نسيج الصوف الزجاجي. وبعضها يتم استخدامها بتبخير المذيب وذلك في حالة عمل طبقة تغطية رقيقة.

يعتبر طلاء الكوئار أفضل من طلاء الأسفلت بالنسبة لخطوط المواسير المدفونة بسبب المقاومة العالية لاختراق الرطوبة وكذلك المقاومة العالية للتحلل. وقد أثبتت الأسفلت كفاءة في الاستخدام بالنسبة للأسطح الداخلية لخزانات المياه وكذلك لخطوط المواسير البحرية. خطوط المواسير الغاطسة يتم تغطيتها بطبقة أساس من الأسفلت ثم بطبقات متتالية من الأسفلت الساخن ونسيج من الصوف الزجاجي، حيث تكون طبقة التغطية الخارجية بسمك 7 - 9 ملليمتر. يمكن استخدام غطاء خارجي من الخرسانة وذلك للوزن. عادة تتم الحماية الكاثودية لخطوط المواسير البحرية بأنودات الزنك الحلقية (Bracelet).

ب- ذات الأساس من الهيدروكربون المخلوق: (Hydrocarbon base synthetic)

وهذه تصنف كمواد بلاستيك مصنعة وليست طبيعية. بناؤها الرئيسي هو تكرار مجموعات الكربون - الهيدروجين والتي يمكن أن تفصل بعضها أو أن تتبلر

(Polymerize) بالحرارة، والضغط وباستخدام عامل تحفيز (Catalyst)، مونوميرات البداية (Monomers) هي عموماً إما الرباط المزدوج (Double Bond) بين الكربون الذى يفصل ويتصل ليكون سلاسل طويلة من الهيدروكربون (Long Chains Hydrocarbons). هذه السلاسل تتشابه كذلك مع بعضها البعض لتكوين شبكات ذات الثلاثة أبعاد وبذا يحدث التجميد (Solidify)، البولى إيثيلين والبولى بروبيلين (وهذه تسمى كذلك البولى الكيلينز والبولى أوليفينز (Polyalkylenes Polyolefins) وهذه عادة يتم تشكيلها بالبتق إلى أشرطة رقيقة أو إلى أفرخ أو صفحات (Sheets). وهذه استخدامها للتغطية على جانب واحد باستخدام مادة اللصق (Adhesive) حيث تتم التغطية والتغليف ميكانيكياً على أسطح المواسير.



إن سهولة استخدام وملاءمة لف الأشرطة كان السبب فى انتشار استخدامها. ولكن الأشرطة تفقد الالتصاق مع الوقت. وهذا الفشل يعود إلى رداءة مادة اللصق أو لعدم الإعداد الجيد للسطح قبل استخدام الأشرطة.

التغطية المؤثرة والتي تستمر لمدة طويلة على المواسير لدرجات حرارة حتى 85°م يتم عملها ببتق البولى أليفينز (Polyolefins) فى شكل أكمام (Sleeves) ذات سمك من 0.6 إلى 0.8 ملليمتر. يتم لصق هذا الكم الأسطوانى باستخدام مادة لصق بسمك ملليمتر من لاصق بيوبتل المطاط الماستك (Butyl Rubber Mastic). عملية تغطية السطح يجب عملها تحت ظروف إحكام جيدة فى مواقع إنتاج الماسورة.

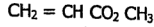
3- الراتنجات أو البلاستيك المعقدة : (Resins or Complex plastics)

التنوع الكبير للمركبات العضوية يمثل بالمواد الموضحة. الفينيل (Vinyls) والأكليرك (Acrylics) هما أبسط هذه المجموعة بالنسبة للتركيب الكيماوى. كلاهما يتبلر (Polymerize) بطريقة الرباط المزدوج (Double bond) بين الكربون والكربون والذى يشابه البولى ألكيلينز (Polyalkylenes). الخواص والثبات لهم نتيجة الاستبدال

على الكربون. فمثلاً، نوعين من راتنجات الفينيل العادى هما بولى فينيل كلوريد (PVC) وبولى فينيل أسيتيت (PVA)، والذي يتم تكوينهم من المونومرات



فينيل كلوريد



فينيل أسيتيت

بويات الفينيل والأكليك عادة يتم إعدادهم واستخدامهم فى عمل غطاء رقيق للحماية من العوامل الجوية. الفينيل يفضل خصيصاً كطبقة طلاء خارجية (Topcoat) فوق طبقة البطانة الغنية بالزنك. عادة على المنشآت البحرية والكبارى طبقة الطلاء الخارجية من الفينيل تستمر لمدة من 5 - 8 سنوات.

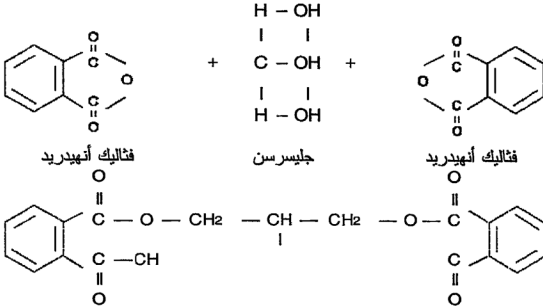
طلاءات الفينيل والأكليك تجف عادة بتبخير المذيب. بعد الجفاف تصبح بدون رائحة، وغير سامة وغير قابلة للاشتعال ولها مرونة جيدة ومقاومة للاحتكاك. يستخدم الفينيل كذلك كمحلول غروانى لدن (Plasticols) لتكوين طبقات تغطية كثيفة وقوية على الأجهزة خاصة المعدات.

بلاستيك (PVC) المحتوى على مواد ملئ مثل الطفل أو السليكا يتم تشكيلها فى شكل مواسير لنقل المياه. حدود درجة الحرارة العادية لماسورة البلاستيك من البى فى سى هو 60°م. ولكن البى فى سى المكور (CPVC) يمكن استخدامه حتى 80°م.

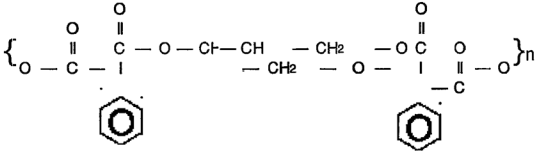
الفينولات هى ناتج التفاعل بين الفينولات والألدهايز (Aldhydes) وعادة يتم إعدادهم مع زيوت الجفاف، الشك والجفاف للفينولات بدون مذيب يتم ببلمرة الزيت. الطبقة من الطلاء تكون صلبة وقوية. ولها مقاومة عالية للقلويات وقوة بلل ضعيفة تستخدم الفينولات بالتسخين ثم التغطية بالإيبوكسيات لتحسين المقاومة ضد القلويات مثل طلبة الحفر (Drilling Muds).

البوك أيساز (Polyesters)

وهذه تصنع بالتفاعل ما بين Polyhydric alcohols poly basic acids وذلك فى وجود الحرارة وعامل وسيط. وهذا هو مثال لعملية البلمرة المكثفة (Condensation polymer).



(Alkyd Resin) . ألكيريزين



بولي إيستر الكيد ريزن ويسمى جليبتال (Glyptal) Polyester alkyd resin

الخواص :

- جليبال مادة قوية ومقاومة للتآكل.
- مقاومة للأحماض.
- ذات ثبات بالنسبة للأبعاد.

الاستخدام :

تستخدم هذه المادة (الكيد ريزن) لصناعة أجزاء الطائرات والعربات فى عمل التروس واللامسات.

فى عمل عوازل قاطعات التيار.

البولى يوريثين (Polyurethanes)

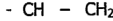
البولى يوريثين زاد استخدامها كمادة تغطية وخاصة فى التطبيقات التى تتطلب مقاومة البرى بالاحتكاك (Wear)، وهى عادة تستخدم طبقة طلاء أخيرة. المقاومة الكيميائية جيدة ولكن لها بعض الحساسية نحو القلويات. وهى تميل إلى الشكل الطباشيرى (Chalk) فى الجو ولكن عموماً تظل أكثر مرونة مقارنة بالأيبوكسى.

الأيبوكسيات : (Epoxyes)

الأيبوكسيات بأشكالها المختلفة ربما تكون أكثر مواد التغطية فى الصناعات البترولية. البناء الأساسى للرائج معد إلى حد ما، يتكون من حلقات الهيدروكربون المتكررة المتصلة بالأكسجين. المجموعة النشطة التى تنطلق لتكوين رباط الإثير الأكسجين هى :



مجموعة الأيبوكسيد



رائجات الأيبوكسى وحدها هى من النوع الثيرموپلاستيك (تتصلب عند التسخين) ولا تكون طبقة جيدة. لذلك فإنها دائماً تختلط مع عامل إنضاج أو تشابك (Cross linking) مثل الأمينات (Amines)، البولى أميدز، الأنهيدريدز، الأكثر استخدام هو عامل الانضاج (Curing Agent) من البولى أمين لبويات الأيبوكسى نظراً لأنه يزيد من عمر الطلاء وهو غير سام نسبياً.

عموماً، طلاءات الأيبوكسى تعتبر محببة لقوتها ولمقاومتها للماء. وهى كذلك تقارم القلويات، المذيبات ومعظم الكيماويات.

يستخدم للطلاء عبوتين أحدهما تحتوى على رائج الأيبوكسى والأخرى تحتوى على عامل الإنضاج. عمر الخدمة بعد الخلط يختلف طبقاً لعامل الانضاج، المذيبات ودرجة الحرارة المنخفضة (من صفر إلى 5°م) تبطئ الانضاج حيث تمام الانضاج يتطلب أسبوع أو أسبوعين حتى عند 25°م. بعض الحالات يتم الانضاج بقوة والجفاف وذلك بالتسخين عند درجة حرارة حتى 85°م.

مكونات خاصة لطلاء الماسورة في المصنع تستخدم خليط من الأيبوكسى وثيرموسيت (Thermosetting) الذى ينصهر وينضج مباشرة على المعدن الساخن.

الأيبوكسيات تتفاعل مع مكونات الكولتار لتكوين نوع من البوليمر. وهذه هى الكولتار إيبوكسى والتي تستخدم لطلاء التغطية للمواسير والخزانات. خواصها متغيرة بسبب تغير الكولتار، وهى ليست مفضلة مثل الأيبوكسى والبولى إستر (الثيرموسيت). بلاستيك الأيبوكسى يستخدم كذلك فى صناعة المواسير والخزانات بسبب مقاومته الكيميائية. عادة يتم تسليح الماسورة بشعيرات ملفوفة من الصوف الزجاجى فى جدار الماسورة وطبقة ناعمة من بلاستيك الأيبوكسى فى الداخل. ماسورة الأيبوكسى المسلح بالصوف الزجاجى ذات النوعية الجيدة ذات قطر إسمى من 2 إلى 4 بوصة ويمكن أن تتحمل ضغط حتى 2500 رطل علىالبوصة المربعة وعند درجة حرارة حتى 65°م. مواسير ذات قطر أكبر من راتنجات (A-Bisphenol) لها مقاومة عالية للقلويات عند درجة حرارة حتى 120°م. وهذه تستخدم فى بعض الحالات مثل أحواض البلاستيك المقواه بالصوف الزجاجى وكذلك فى صناعة المواسير للاستخدام فى عمليات تكرير البترول وفى الصناعات الكيماوية.

راتنجات (Ispophthalic) تستخدم فى المواسير المقواه بالصوف الزجاجى والخزانات والتبطين وخاصة فى مجالات المياه العدوانية.

راتنجات الفيورين (Furan) لها مقاومة جيدة للزيوت والمذيبات الكيماوية. وهى تستخدم مع الصوف الزجاجى لقلويات معينة أو فى المجالات الحامضية حيث لا يكون من المناسب استخدام الأيزو فتاليك أو البلاستيك البولى إستر.

4- التغطية المعدنية : (Metallic coatings)

التغطية المعدنية بالصهر أو التغطية بشريحة أو الترسيب الكيماوى. الجلفنة بالغمر فى الزنك المنصهر تستخدم للحماية من العوامل الجوية لبعض الأجزاء السابقة الصنع. وهى عموماً غير مناسبة فى حالة غمر المعدن المجلفن فى المياه المالحة.

يستخدم الترسيب الكيماوى للمعدن مثل النيكل، ولكن نظراً لاختلاف نوعية التغطية فقد يحدث تآكل جلفنى حاد لمعدن الأساس من الصلب فى حالة وجود خدش أو تلف فى طبقة التغطية من النيكل.

قد يستخدم المعدن المنصهر أو الرش بالبلازما مثل سبائك الصلب المقاوم من الكروم - النيكل لمقاومة الاحتكاك كما فى حالة عامود السحب (Sucker rod) أو فى حالة الربط بين

جزئين من الآلة (القارنة Coupling). ولكن فإن وجود خلية جلفنية محمية سيكون مشكلة. اعمدة السحب المغطاة بالصلب المقاوم عادة يتم تغطيتها بالأيوكسى.

الأسطح المعرضة للبلل والتي يتم تغطيتها بالصلب المقاوم أو بمسبائك عالية الكروم تستخدم فى أجزاء الطلمبات.

التغطية بمعادن الألومنيوم تستخدم فى المبادلات الحرارية والأوعية المعرضة للغازات الساخنة المحتوية على مركبات الكبريت. خليط الزنك والألومنيوم الذى يتم استخدامه بالرش على الساخن يمكن أن يوفر حماية أفضل من أى من المعدنين منفرداً. أفضل التطبيقات الواعدة هي للتعرض للجو فى مجال بحرى ولكن الخبرة مازالت محدودة.

5- التغطية المعدنية - بالزنك : Zinc rich coatings – Metallic

مادة التغطية هي المحتوية على 60 - 75% من مسحوق الزنك فى الطبقة الجافة. الزنك ومادة الربط يعملان كحائل ضد تسرب بخار الرطوبة والأملاح فى البيئة البحرية. بالإضافة إلى أن الزنك يتآكل كضحية فى سبيل حماية الصلب عند وجود تشققات أو خدوش. لهذا السبب فإن الطلاءات الغنية بالزنك تستخدم عالمياً لحماية المنشآت البحرية مثل الأرصفة البحرية.

أفضل أسلوب للاستخدام هو كتغطية أولية (بطانة Prime coating) فوق سطح الصلب الذى تم إعداده بالرمال. طبقة التغطية المحتوية على مواد التعتيم من الفينيل أو الأيبوكسى أو البولى يوريثين أو الألكيرك يتم بعد ذلك استخدامها. طبقات التغطية النهائية من الألكيد (Alkyd top coats) لا يتم استخدامها نظراً لأنها تتفصل عن طبقة البطانة من الزنك. الاستخدام المحدود بطبقة التغطية الأخيرة الغنية بالزنك هو فى حالة الغمر فى الماء.

يستخدم نوعين من مواد الربط (Binders) لمسحوق الزنك هما.

- السليكات العضوية أو الغير عضوية.
- الراتنجات العضوية مثل الفينيلات، المطاط المكلور أو الأيبوكسى.

مادة الربط من السليكات الغير عضوية تتطلب الإنضاج بطبقة الطلاء (Curring) بعد تنفيذه، وذلك بواسطة حامض الفوسفوريك الكحولى. مادة الربط من السليكات العضوية هي ذات إنضاج ذاتى وذلك بامتصاص الرطوبة. مواد الربط العضوية مثل المطاط المكلور هي ذات إنضاج ذاتى وذلك من خلال تبخر المذيب.

الجدول (5/1) يوضح خواص أربعة أنواع من مادة البطانة الغنية بالزنك. رغم بعض الاعتراضات، فإن التغطية الغنية بالزنك يتم استخدامها دائماً لتحقيق أفضل النتائج على

الأسطح البيضاء التي تم إعدادها بالرمال (Sand Blasted). يستخدم لإعداد السطح الماء عند ضغط 20000 رطل/البوصة المربعة والذي يوفر سطح مقبول.

السبب الرئيسي لتلف طبقة التغطية (البطانة) الغنية بالزنك على السطح المعد جيداً هو نتيجة عمل طبقة التغطية النهائية مباشرة قبل إعطاء الوقت الكافي لطبقة البطانة لتجف. أحد المميزات لمادة البطانة الغنية بالزنك هي أن طبقة التغطية النهائية يمكن تأخيرها عدة أسابيع أو أشهر.

جدول (5/1) أنواع البطانة الغنية بالزنك على أسطح الصلب

النوع	الخواص
A-1	الحامل من السليكات الغير عضوية. يستخدم كطبقة واحدة ولكن يتطلب معالجة كيميائية بعد الاستخدام للإنضاج. يستخدم فوق 10 ⁵ م.
B-1	الحامل من السليكات الغير عضوية ذات الإنضاج الذاتي يستخدم فوق 10 ⁵ م. لا يوجد تآكل أو خدوش أسفل الطبقة.
C-1	مواد الحمل (Vehicles) الغير عضوية ذات الإنضاج الذاتي. تتطلب رطوبة عالية لتتصلب. يمكن أن تستخدم عند صفر درجة مئوية.
2	مختلف مواد الحمل العضوية: <ul style="list-style-type: none"> الايبيوكسي بولى أميد: عموماً أفضل مادة عضوية يتقبل طبقة تغطية نهائية من الأيبيوكسي أو البولى يوريثين فى خلال 12 - 24 ساعة. الفينيل : مرونة جيدة والتصاق جيد. فى حالة الغمر فى الماء مع طبقة تغطية من الفينيل. المطاط المكلور: مرونة جيدة سهل استخدامه بالفرشة. تكون طبقة رقيقة. مقاومة الاحتكاك ضعيفة.

6- التطين باهونة الأسمنتية والتغليف بالخرسانة :

Cement linings and concrete sheathing

التطين بالمونة الأسمنتية للسطح الداخلى لمواسير الصلب جيد جداً للحماية الداخلية من التآكل للمواسير المستخدمة فى تداول المياه المالحة العدوانية. والأسمنت يجب أن يكون من النوع المقاوم للكبريتات. يتم تنفيذ البطانة من المونة الأسمنتية على السطح الداخلى للماسورة بالطرد المركزى وذلك لتوحيد السمك والكثافة. وسمك البطانة يتراوح ما بين 3 إلى 30 ملليمتر لقطر ماسورة من 2' إلى 20 بوصة

بالتالى. القلوية فى المونة الأسمنتية تساعد فى حماية السطح المعرض للصلب . تستخدم الخرسانة فى الحماية الخارجية لقيسونات البئر، وفى حماية الدعامات البحرية والمنشآت المدفونة الأخرى. المونة الأسمنتية أو الخرسانة المشبعة بالماء سوف تكون موصلة للكهرباء، ولذلك فإن الصلب المغطى بما فيه أسياخ التسليح يمكن أن يحدث له تآكل إلكترولى. يوصى بالحماية الكاثودية للصلب المغطى وذلك للمنشآت الحساسة. ولكن التغطية لكل الطول بالأسمنت هى أفضل طريقة متاحة للحماية الخارجية، سواء بالحماية الكاثودية أو بدونها.

7- المواد الغير عضوية المركبة : Composite inorganics

من ضمن هذه المجموعة عديد من التغطية من السيراميك أو التغطية الزجاجية والمواد الحرارية. أفضل استخدام لها هو لمنع البلى وحماية الصلب عند درجات الحرارة العالية. تستخدم بلمرات السليكون فى بويات درجات الحرارة العالية للاستخدام على الصرف الساخن للمداخن.

8- الطلاءات التحويلية : (Conversion coatings)

المجموعة الأخيرة من مواد التغطية التى يجب ذكرها هى تلك التى تصمم للاستخدام على صدأ أسطح الصلب. المركبات العضوية والغير عضوية من مختلف الأنواع تم استخدامها لهذا الغرض.

وهذه توصف بأن لها القدرة على الاتحاد مع الصدأ وتحويله مكون ضمن طبقة التغطية النهائية الجافة. المكونات القديمة كانت تحتوى على الزيوت الغير مشبعة، مثل زيت بذر الكتان أو زيت السمك والتى تتبلر بأكسدة الهواء. حالياً تستخدم راتنجيات مخلفة ذات كيموايات ترتبط مع الصدأ. هذه المواد مفيدة فى الحماية المؤقتة أو فى الاستخدام حيث يصعب طبيعياً إعداد سطح المعدن بالترميز أو بأى طريقة أخرى مناسبة لإعداد السطح. ولكن كقاعدة عامة فإن نظام التغطية التقليدى الذى يتم على سطح الصلب النظيف يوفر حماية اقتصادية لمدة طويلة.

نظم التغطية والمصطلحات :

نظم التغطية هى مجموعة من السماكه الموصفه وطريقة الاستخدام. نظام الجزئين يتكون من البطانة (Primer) وطبقة التغطية (Top coat) وهو العادى. بعض النظم تستخدم طبقة متوسطة أو ما تسمى بطبقة الربط لتساعد فى التصاق طبقة التغطية.

يمكن استخدام طبقتين أو ثلاث للتغطية بالتتالي، وبذا يتكون خمسة أو ستة مكونات للنظام.

الآتي مثال للنظم المستخدمة وذات تأثير جيد فى البيئات البحرية.

1. بطانة غنية بالزنك بسمك 70 إلى 116 ملليمتر.

طبقة من الأيبوكسى 116 - 230 ملليمتر

2. بطانة غنية الزنك بسمك 70 إلى 116 ملليمتر

طبقة من الأيبوكسى 116 - 230 ملليمتر

طبقة تغطية من البولى يوريثين 45 - 70 ملليمتر

فى بعض النظم، يستخدم طبقة رقيقة من البطانة المثبطة أولاً (طبقة الغسيل) لتثبيت سطح المعدن الذى تم تنظيفه ضد الأكسدة. توجد اختلافات حول تأثير هذه فى التطبيقات الحقلية. أنواع جديدة من بطانة الغسيل (Wash primers) التى تعمل على تحويل طبقة التغطية بالتفاعل مع طبقة الصدأ تزيد من عمر التغطية وذلك عند استخدام طبقة التغطية من الفينيل فوق السطح الصدئ الذى عولج بالفرشاة اليدوية. بطانة الغسيل من الفينيل هى تلك المحتوية على حامض الفوسفوريك حيث تستخدم لمعالجة الصلب المجلفن قبل عمل طبقة التغطية. الإناميل (Enamel) هو الاسم التقليدى لطبقات التغطية التى تتكون بالنضح (Curing) أى بالبلمر فى مكانها.

طريقة إعداد سطح الصلب قبل الطلاء :

إن النظافة الغير جيدة أو الغير تامة هى المسببة لمعظم التلف لنظم التغطية أكثر مما يسببه ضعف نوعية مادة الطلاء والتغطية. الخط الإرشادى العام هو أن أى شئ يتطلب الطلاء فإنه يستحق تكاليف التحضير الجيد للسطح.

الجدول الآتي موجز لطرق إعداد السطح

الطريقة	النتيجة
النظافة بالمذيب	الغمر أو الغسيل بالنافثا، الكحول، كحولات معدنية الخ.
النظافة اليدوية	استخدام أدوات يدوية، استخدام فرشاة سلك والكشط. الصدأ الملتصق لا يزال بهذه الطريقة
النظافة بأدوات الطاقة	الترميل، الكشط بالجلخ.
النظافة باللهب	اللهب المباشر يتحرك باستمرار على السطح ليسبب تفكك وسقوط الصدأ.
السفع للمعدن الأبيض	يزيل أى شئ حتى المعدن الأساسى للحد الذى لا يحدث أى تغير فى المظهر.
النظافة والسفع بالفرشاة	يزيل فقط الصدأ، الأوساخ، البوابة المفككة وبعض نواتج التآكل، الصلب الملتصق لا يزال.
المعالجة بالحمض (Pickling)	الغمر فى الأحماض المخففة.
التعرض للظروف الجوية والنظافة	يسمح للسطح بالصدأ الشديد ثم يلى ذلك الإزالة بالفرشاة أو بالسفع بالرماله.

تنفيذ طبقة التغطية والفليش :

يجب أن يقوم بالعمل الشخص المدرب وطبقاً للخطة محددة وكذلك التفتيش أثناء وبعد التنفيذ. الآتى بعد بعض الخطوات الإرشادية.

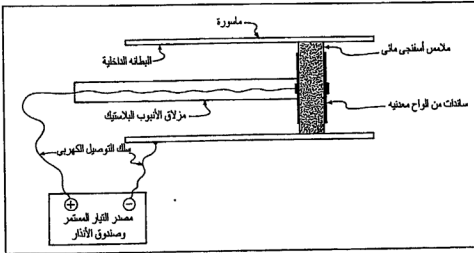
1. يتم التفتيش على السطح لتأكيد إعداده جيداً - لا توجد وساخات، ولا رمال، أو صدأ، أو مخلفات التشغيل.
2. يجب أن يكون السطح خالياً من الرطوبة أو الندى. طلاء سطح مبال يجب عدم السماح به. درجة الحرارة هامة، الخطوة عند درجة حرارة 40°م، خاصة فى حالة نزول درجة الحرارة. ودرجات الحرارة المرتفعة مطلوبة وضرورية لبعض أنواع الطلاءات، مثل تلك ذات الأساس المائى وكذلك الأيبوكسيات.
3. يجب الخلط الجيد للبوابة واستخدامها بالطريقة الصحيحة. إذا كان المطلوب تخفيف فإن مادة التخفيف يجب أن يكون توصيفها بواسطة المنتج.
4. فى حالة الأيبوكسيات أو الطلاء من مادتين، يجب ملاحظة الوقت اللازم للاستخدام بعد خلط المادتين. استخدام المادة بعد فترة زمنية أطول من المسموح بها ينتج عنه التصاق ضعيف أو التلف .

5. يجب الحصول على السمك المناسب للطبقة (قبل الجفاف وبعد الجفاف) كما أن الطبقة يجب أن تكون خالية من تفويّات الطلاء والتقوّب وأى عيوب أخرى. النهايات الحادة، المسامير، البرشام .. الخ، يصعب حمايتها لذلك يجب أن يعطى لها حماية زائدة وتفتيش دقيق.

6. المستخدم يجب أن يكون على دراية كاملة بما يقوم به وإلا فإنه يتم تدريبه جيداً على هذا العمل.

يجب أن يقوم بالمراجعة والاطمئنان على سلامة التنفيذ من له خبرة فى هذا العمل، حيث يجب مراجعة سمك الطبقة قبل الجفاف وأن التغطية تمت طبقاً للمواصفات. الطبقة الجافة يجب أن تكون متجانسة وجيدة. توجد أجهزة قياس بسيطة لهذه القياسات.

يتم اختبار طبقة التغطية سواء التى تمت فى المصنع أو فى الموقع وذلك بالنسبة للتقوّب الصغيرة والنقط الصغيرة باستخدام جهاز القياس بالمقاومة الكهربائية. مخطط لجهاز الاختبار موضح فى الشكل (1/22). مصدر الطاقة يوفر فرق جهد حتى 90 فولت (عادة 67.5 فولت) عبر الطلاء بواسطة قطعة من الإسفنج المبلل بالماء بين أسطح المعدن فى نهاية ماسورة من البلاستيك . مع دفع الإسفنج المبلل خلال وصلة الماسورة مغطاة من الداخل، يتم تنشيط إنذار فى جهاز الكشف عند أى نقطة بها تقب حيث المقاومة الكهربائية تكون أقل من 80000 أوم.



شكل (1/22) جهاز الكشف عن الثقوب فى البطانة الداخلية للمواسير

كفاءة الاختبار والتفتيش المعمل :

اختبارات معينة يمكن تنفيذها معملياً وذلك للتقييم والمقارنة بين نظم التغطية المختلفة في ظروف بيئية معينة وكذلك لاختبار خواص طبقة التغطية. بالإضافة إلى أن بعض الاختبارات تجرى لمحاكاة حالات التعرض. فمثلاً، مقطع صغير لماسورة مغطاة من الداخل يتم توصيله على التوالي في دائرة مغلقة مع التدوير للمياه المالحة. النتائج توضح مدى الكفاءة للاستخدام في خطوط التدفق وآبار الحقن. كذلك تصنع خلايا اختبار من وصلات صغيرة للمواسير المبطنة من الداخل، حيث تملأ بالماء والمكثف المشبع بغاز الإنتاج والتسخين لدرجة حرارة للبئر كاختبار لكفاءة العمل أسفل البئر في حالة آبار الغاز. يمكن اختبار عدة قطع اختبار في نفس الوقت قدر بالتسخين والضغط المرتفع. كذلك الكشف البصري المباشر للتشققات وعدم الالتصاق، بعد التعرض هو دليل جيد لمدى الكفاءة.

التفكك الكاثودي وإجهاد التربة - طبقة التغطية الخارجية :

الحماية الكاثودية ومقاومة التغطية الخارجية للماسورة لإجهاد فرق الجهد (Voltage stress). عندما تكون الماسورة المغطاة تحت الحماية الكاثودية فإنه تتكون قلوية الأيدروكسيد (OH) على المناطق المشكوفة من الصلب. يحدث ذلك حتى لو كان جهد الماسورة لا يزيد عن - 0.85 فولت مقاساً بقطب قياسى النحاس / كبريتات النحاس. القلوية العالية في تقوُب وتقوِبات الطلاء تأثيرها قليل على التغطيات العادية للمواسير مثل طلاءات الكولتار، ولكن يمكن أن تسبب تلف وتفكك للمواد الحساسة للقلويات مثل إفينولات والبولى إيستر.

تأثير آخر للحماية الكاثودية الذى يمكن أن يسبب فقد موضعى للالتصاق أو حدوث التفكك لطبقة التغطية عند التقوُب أو تقوِبات الدهان هو تولد غاز الهيدروجين (H₂). الدراسات الحديثة أظهرت أن تصاعد الهيدروجين يبدأ عند جهد (Of Potential) - 1.12 فولت مقاساً بقطب نحاس/ كبريتات النحاس ويصبح عنيفاً عند - 1.17 إلى - 1.22 فولت. جهد الفتح (On Potential) وهو الجهد المقاس مع استخدام التيار لا يعتبر مؤشر مقبول لتصاعد الهيدروجين. طبقاً للمعلومات المتاحة يبدو أنه من المفضل تجنب الإفراط فى الجهد العالى بين الماسورة/ التربة على المسورة المغطاة. الجهود العالية التى يمكن أن تسبب تفكك طبقة الطلاء يحتمل حدوثها قريباً من جهاز معدل التيار (Rectifier) أو أى مصدر آخر لتيار التغذية المستمر.

مصدر آخر لإجهاد طبقة التغطية الذى يمكن أن يسبب التفتك هو الانكماش للتربة الغنية بالطفلة أثناء فترات الجفاف. معظم نظم التغطية للمواسير تستخدم شرائط نسيجية ملفوفة حول الماسورة لتقوية طبقة التغطية مع استخدام إضافات الالتصاق لتحقيق الالتصاق مع الصلب. شرائط البلاستيك بدون تقوية من المنسوجات حساسة للتفتك بفعل إجهاد التربة، خاصة إذا كان اللصق من النوع الغير جيد أو بطبقة رقيقة. طبيعى إجهاد التربة ليس مشكلة فى حالة المواسير المغمورة فى الماء.

انهاج التغطية المقترحة لعمليات إنتاج البترول :

الجدول الآتى يوضح بيان بمواد التغطية التى أعطت كفاءة جيدة فى مختلف الاستخدامات الحقلية. ونوع التغطية هو المكون الرئيسى، وكل يتكون من مكونات عديدة مثل البطانة (Primer)، طبقات الربط، طبقة الطلاء الأخيرة .. الخ. ولكن البيان يفيد كدليل عام فى التغطية لتطبيقات معينة.

التغطية لاستخدامات حقلية معينة :

الاستخدام	التغطية المقترحة
* التغطية الداخلية لمواسير الآبار وخطوط التدفق.	الفينولات على الساخن الأيبوكسيات الملتصقة بالاتصهار.
* السطح الخارجى للماسورة (مدفون أو مغمورة).	طلاء الكولتار فينولات - إيبوكسى (الالتصاق بالصهر) طبقة من الخرسانة - الأسفلت.
الأسطح المعرضة للمجال الجوى (منشآت - أوعية)	زنك مع الأيبوكسى، طبقة تغطية من الأكليرك والفينيل. اليوريثين البولى اسيتر.
* الأسطح الداخلية للخرانات	البولى اسيتر مع طبقة من الصوف الزجاجى فوق طبقة البطانة من الأيبوكسى.
* وصلات المواسير ومواسير الرفع (البحرى)	لكام تغطية من البولى الكينز مع مادة لصق. طبقة تغطية من الخيش المشبع بالكولتار على الساخن.

الفصل السادس

إزالة الغازات العدوانية - الطرق الكيميائية والميكانيكية

1- مقدمة :

معظم تآكل معدات الإنتاج يكون بسبب الماء المحتوى على غازات مذابة منها كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، وثانى أكسيد الكربون (CO_2) والأكسجين (O_2) أو مجموع هذه الغازات العدوانية.

فى بعض الحالات، يمكن إيقاف التآكل أو خفض معدلة إلى مستوى مقبول بإزالة الغازات العدوانية المسببة للمشاكل. وهذه طريقة مجدية لمعالجة المياه السطحية الموهاء قبل الحقن الجوفى سواء فى آبار الحقن أو لمياه التغذية للغلايات. إزالة الهواء أو إزالة الأكسجين المذاب مفيد كذلك لسوائل الحفر. إزالة الغازات الغير مرغوب فيها يتم بالآتى :

1. التجريد (Stripping) بالتدفق المعاكس بغاز خامل (غاز طبيعى أو غاز عادم).
2. إزالة الغازات بالتفريغ (Vacuum).
3. المعالجة الكيميائية.

نظرياً أى من الغازات العدوانية يمكن إزالته باستخدام بعض من الطرق التى سبق ذكرها. ولكن الناحية الاقتصادية عادة تحدد طريقة الإزالة للأكسجين المذاب نظراً لكونه الأكثر خطورة، وإذابته محدودة فى الماء ويمكن التخلص منه بسهولة. ولكن توجد استثناءات وبيانات عن الإزالة لكل الغازات الثلاث، والتى سيتم تناولها.

1 - كبريتيد الهيدروجين (H_2S) :

كبريتيد الهيدروجين أكثر إذابة عن الأكسجين بحوالى 200 ضعف وأكثر إذابة عن ثانى أكسيد الكربون بحوالى ثلاث أضعاف. عند عمل فقاعات من غاز الميثان أو أى غاز خامل آخر خلال ماء حامضى محتوياً على كبريتيد الهيدروجين فإنه يتم إزالة (تجريد) جزء فقط من (H_2S). السبب هو أن جزء فقط من H_2S يوجد فى المحلول كغاز جزيئى (H_2S) أما الباقي فهو أيونات (HS) لا تتبخر فى المياه الحقلية المتعادلة

(الغير حامضية)، تقريباً حوالى 50% من H_2S يكون من الشكل الأيونى. إزالة CO_2 المذاب مع H_2S يزيد من القلوية وبالتالي يقلل من كمية H_2S المذابة كغاز.

بعض الإنشاءات الحقلية أزلت بنجاح (H_2S) من مياه الإنتاج بالتجريد (Stripping) بالغاز العادم الغنى بثانى أكسيد الكربون أو بإضافة حامض قوى مثل حامض الهيدروكلوريك قبل برج التجريد للغاز الطبيعى. فى كلا الحالتين تكون حموضة المياه المعالجة عالية (أقل من 6) بما يكفى لتحويل معظم H_2S إلى شكل الغاز المتطاير. التركيز المنخفض لكبريتيد الهيدروجين تم إزالته بكس (Sweeping) ماء التكرير الساخن بتيارات الهواء. كل هذه العمليات تجعل الماء شديد العدوانية بسبب المتبقى من H_2S , CO_2 أو O_2 . لا يوصى بتجريد H_2S للحماية من التآكل فى عمليات الإنتاج الطبيعى.

التركيزات المنخفضة من H_2S فى المياه المنزلية أو فى مياه تغذية الغلايات يمكن إزالتها بالمعالجة بالكور.

الإزالة الكيماوية لكبريتيد الهيدروجين فى سوائل الحفر هى طريقة مفيدة وعملية للحماية من التآكل.

ثانى أكسيد الكربون :

يمكن إزالة ثانى أكسيد الكربون بمعالجة الماء بالحامض ثم الكسح (الغسيل) بالغاز. الطريقة نادراً ما تستخدم لهذا الغرض فقط ذلك لأن طرق أخرى لمقاومة التآكل أفضل من الناحية الاقتصادية.

فى خطوط نقل الغاز حيث CO_2 هو الغاز العدوانى الأول، يكون من المفضل إزالة الماء من الغاز إلى الحد حيث لا يتكثف ماء عند أدنى درجة حرارة وأعلى ضغط يتم مقابلته. وعندما تكون إزالة الماء الكاملة (Dehydration) مكلف جداً، يتم أصطيد الماء الزائد وصرفه قبل أجهزة ضغط الغاز ثم يضاف الأمونيا أو الأمين المتطاير لمعادلة CO_2 إلى تدفقات الغاز. كمية كميائويات التعادل المضافة يجب أن تكفى للمحافظة على الرقم الهيدروجينى لكل المياه المكثفة فى النظام عند 6.5 - 7.5. يتم تجنب القيم العالية للرقم الهيدروجينى إذا كان هناك أى مياه مالحة محتجزة والتي يمكن أن ترسب القشور (Scales). يتم وضع نظام لأخذ العينات (Drip Pots) عند النقط المنخفضة وعند نهاية الخط لأخذ العينات وقياس الرقم الهيدروجينى (pH).

الأكسجين :

لا شك أن الأكسجين يسبب تآكل في نظم حقن المياه أكثر من أى عامل آخر من التلوث حتى بقدر ضئيل جداً من الأكسجين يزيد عدوانية مياه الإنتاج الحامضية (Sour) لعشر أضعاف. كذلك فإن الأكسجين العامل العدوانى الرئيسى فى سوائل الحفر. ولذلك، فإن الأولوية لمقاومة للتآكل فى نظم المياه هى إبعاد الأكسجين المذاب إما بالإزالة أو بتجنب وجوده (Exclusion).

إبعاد الأكسجين : (Oxygen Exclusion)

معظم نظم حقن المياه هى من النوع المقفل، أى تلك التى صممت لتجنب التلوث بالأكسجين وذلك بإبعاد الهواء. حتى فى حالة التبطين الداخلى لخطوط التدفق والأوعية فإن إبعاد الأكسجين هام جداً لتجنب التلف المحلى الحاد فى المساحات الغير مغطاة أو فى الثقوب فى طبقة البطانة للدهان.

النقطتين المحتمل دخول الهواء منهما فى نظام الحقن المقفل (من خلال فتحات التفقيث لخزانات التجميع (2) ، من جوانات الحشو عند جانب السحب للطمب. لذلك يلزم المراجعة الدورية لجوانات الحشو للوصلات بطريقة دورية لمراجعة مدى إحكامها. استخدام جوانات الحشو المانعة لنفاذ المياه مفيدة، وخاصة فى حالة ضخ المياه المحتوية على (H_2S).

إبعاد الهواء من خزانات التجميع أفضل طريقة لتنفيذه هى بعمل طبقة من الغاز الخالى من الأكسجين لشغل الفراغات بالبخار تحت ضغط صغير حوالى من 18 - 35 جرام/سم². وهذه يسهل عملها وذلك فى حالة توفر الغاز الخالى من الأكسجين فى الموقع، وذلك بتوصيل ماسورة الغاز إلى أعلا الخزان تحت الضغط الكافى لمنع الهواء من الدخول مع ارتفاع وهبوط منسوب الماء فى الخزان. ماسورة دخول الغاز يجب أن تكون كبيرة القطر بما يكفى لمقابلة الحجم المطلوب، وخاصة على الخزانات ذات الاضطراب (Surge) الصغير حيث منسوب الماء يمكن سحبه سريعاً إلى أسفل.

استخدام غاز النيتروجين لعمل طبقة خاملة فى الخزان وذلك عند عدم توفر الغاز الطبيعى الخالى من الأكسجين. يستخدم كيس ممتلئ بالهواء (Bladder) خارجى لاحتجاز وتدوير النيتروجين مع تغير منسوب الماء. بسبب التكاليف العالية للإنشاءات

فإن النيتروجين لا يستخدم كثيراً رغم أنه ذو تأثير جيد. نفس الشيء يمكن كذلك بخصوص الخزانات ذات الأسقف الطافية (لا وجود لمساحة للبخر) وذلك باستخدام لحام من النسيج حول محيط القمة الطافية.

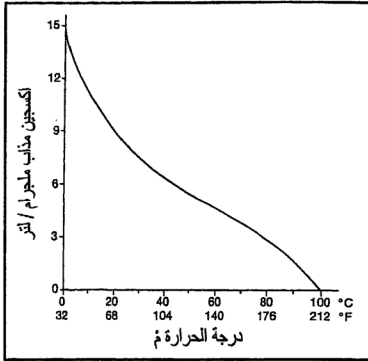
إذابة الأكسجين في الزيت الخام الطبيعي أعلا من إذابته في الماء. لذلك، طبقات الزيت الطافية لا تمنع تلوث الأكسجين. الطبقة الكثيفة من الخام الذي تم تعرضه لعوامل التعريه يمكن أن يبطئ من دخول الأكسجين. الطبقات الطافية (حتى سمك 1 متر) من الكرات البلاستيك الصغيرة تم استخدامها كطبقة عليا للزيت الخالي من الماء. ولكن، الفائدة لم تعادل المشاكل والتكاليف وخاصة في الخزانات التي يتم الضخ منها باستمرار.

إزالة الأكسجين :

العمليات الطبيعية المستخدمة لإزالة الأكسجين في عمليات الإنتاج هي إزالة الهواء بالتفريغ (Vacuum Deaeration) والغسيل أو الكسح بالغاز (Gas stripping). عادة يتم الغسيل بالبخار لمعالجة مياه التغذية للغلايات.

عمليات الإزالة هذه تعمل بالخفض للضغط الجزئي للأكسجين في المجال الغازي الذي في حالة إتران مع الماء. قانون دالتون ينص على أن الضغط الكلي لخليط من الغازات يساوي مجموع الضغط الجزئي لكل من الغازات في المخلوط. الهواء يحتوى على حوالي 20% من جزيئات الأكسجين. لذلك في الهواء وعند الضغط الجوي (100 كيلو بار أو 14.7 رطل/البوصة المربعة) يكون الضغط الجزئي للأكسجين حوالي $14.7 \times 0.2 = 2.9$ رطل/البوصة المربعة أو 0.2 جوى. ينص قانون د. هنرى على أن تركيز الاتزان للأكسجين المذاب في الماء يتناسب مع الضغط الجزئي للأكسجين في الغاز الملتصق بالماء عند درجة حرارة معينة. وبالتالي فإن كمية الأكسجين المذابة في الماء يمكن خفضها باستبدال الهواء بغاز ذو محتوى أقل من الأكسجين (غسيل أو الكسح بالغاز) أو بخفض الضغط الكلي للغاز (إزالة الهواء بالتفريغ).

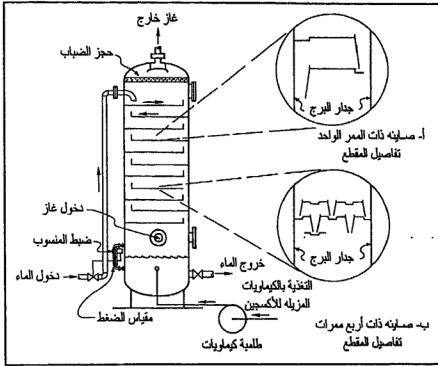
الشكل (1/23) يوضح كمية الأكسجين الموجودة في الماء في حالة الالتصاق بالهواء عند درجات الحرارة المختلفة. لاحظ أن تركيز الأكسجين (إذابته) هي صفر عند درجة الغليان للماء عند الضغط الجوي. الأملاح المذابة تقلل إذابة الأكسجين في الماء.



شكل (1/23) تركيز الأكسجين المذاب في الماء النقي في حالة اتزان مع الهواء عند الضغط الجوي

الغسيل بالغاز (Gas stripping)

يتم تنفيذ الغسيل بالغاز بتمرير الماء إلى أسفل خلال وعاء الالتصاق بينما الغاز المحتوى على قليل من الأكسجين أو الخالي منه يتحرك إلى أعلا (في اتجاه معاكس) خلال الوعاء أو برج الغسيل كما هو موضح في الشكل (1/24). أبراج الغسيل بالغاز يكون استخدامها اقتصادي في نظم المياه التي تتداول ما يزيد عن 1600 متر مكعب في اليوم، حيث تكاليف الغاز الطبيعي تكون منخفضة أو أن الغاز العادم يمكن استخدامه كوقود. يجب ملاحظة أن الغاز العادم من عملية الغسيل يحتوى على الأكسجين المزال من الماء ولذلك لا يستخدم كطبقة لحجز الهواء.



شكل (1/24) برج غسيل الغاز بالاتجاه المعاكس للغاز لإزالة الأكسجين المذاب

توصية أخرى تضمنت أن الغاز الطبيعي الذي يستخدم في غسيل الأكسجين يجب أن يحتوي على ما لا يزيد عن 0.23 ملجرام/المتر المكعب من H_2S وأكسجين أقل من الذي سيكون في حالة إتران مع المحتوى المتبقى من الأكسجين في الماء. عموماً أعلا حد مقبول للأكسجين المتبقى في الماء المستخدم في عمليات حقن الماء هو 0.05 ملجرام/لتر. ولكن كثيراً من المستخدمين يفضلوا ألا يزيد عن 0.01 ملجرام/لتر أو إلى المستوى صفر وخاصة في مياه البحر المستخدمة للحقن في البحر. للحصول على تركيزات الأكسجين المتبقية في هذه المجالات بالغسيل بغاز الميثان عند 20°م، فإن أقصى محتوى مسموح به للأكسجين في غاز الغسيل هو كالآتي :

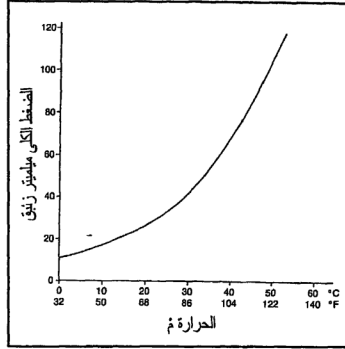
أكسجين المتبقى في الماء ملجرام/لتر	أقصى محتوى من الأكسجين في جزء في المليون للماء العذب للماء المالح
0.01	227
0.05	1134

قطر برج الغسيل يتراوح ما بين 1-4 متر وبه عدد من الصواني ما بين 20 - 25 م ونسبة الغاز إلى الماء هي 0.36 إلى 0.9 م³/م³ عند ضغط 1.5 - 3 جوى (20 إلى 45 رطل/البوصة المربعة).

إزالة الهواء بالتفريغ : (Vacuum deaeration)

إزالة الهواء بالتفريغ تتم فى أبراج التدفق السفلى التى تشبه إلى حد ما فى المظهر أعمدة غاز الغسيل. تستخدم أعمدة (أبراج) الصوانى ولكن الأبراج ذات الحشو هى أكثر كفاءة. المستخدم فى حشو الأبراج هى حلقات راشينج (Rasching rings) والتى توضع بسبك 1.5 - 2.5 متر على حامل من القضبان المتصالبة. يستخدم عادة ثلاث طبقات من الحشو مع السحب بالتفريغ فوق كل طبقة. الضغط عند كل طبقة (مرحلة) يتحقق بالتتالى مع أدنى ضغط (أعلا تفريغ) عند طبقة القاع. يتم سحب التفريغ بوحدة أو أكثر من طلمبات التفريغ ذات الأحكام ضد السائل. المياه المتدفقة إلى أسفل خلال حلقات الحشو تغلى عند درجة الحرارة العالية، منتجة الهواء المذاب وبخار الماء.

لإنتاج الغليان، فإن الضغط الكلى فى البرج يجب خفضه إلى قيمة تساوى مجموع الضغوط الجزئية للغازات المذابة (الأكسجين والنيتروجين من الهواء) زائد ضغط البخار للماء، الكلى عند درجة حرارة التشغيل. بيانات المنحنى للشكل (1/25) توضح الضغط الإجمالى المحسوب (المتبقى) بالمليمتر زئبق عند درجات الحرارة المختلفة عندما يكون المتبقى من الأكسجين المذاب 0.1 ملجرام/لتر (أو 0.5 ملجرام/لتر كهواء). لحساب المليمترات لتفريغ الزيت المطلوب، يتم طرح الضغط الكلى عند درجة حرارة التشغيل الشكل (1/25) من الضغط الجوى السائد (760 ملليمتر زئبق عند مستوى سطح البحر).



شكل (1/25) ضغط البخار للماء مع 0.5 ملجرام/لتر من الهواء المذاب (0.1 ملجرام/ لتر أكسجين)

الحماية من التآكل في أجهزة إزالة الهواء :

Corrosion protection in deaerators

مواد الإنشاء الموصى بها لأبراج الغسيل موزعة في الجدول الآتي، نفس التوصية تنطبق على أجزاء أجهزة إزالة الهواء بالتفريغ.

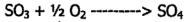
جدول لمواد الإنشاء لأبراج الغسيل:

أجزاء البرج	ماء عذب	ماء مالح
جسم البرج وحلقات التحميل	صلب مطاوع غير مغطى	نفس المادة ولكن مغطاة بالأيبوكسي المسلح بالصوف الزجاجي أو البولي إستر المسلح بالصوف الزجاجي.
الصواني وأغطية الفقاعات ، bubble caps	الصلب المقاوم	الصواني من الصلب المقاوم 316، أغطية الفقاعات من المونيل 400.

بالنسبة لكل الأعمدة (الأبراج) يجب عزل الصوانى من الصلب المقاوم كهربياً عن الصلب المطاوع لمنع حدوث التآكل الجلفنى.

إزالة الأكسجين بالكيماويات :

الإزالة الكيماوية للأكسجين المذاب تتم بإضافة عامل اختزال للأكسجين (O_2 scavenger) مثل الكبريتيت (Sulphite) أو الهيدرازين. التى تتفاعل مع الأكسجين فى الماء كالاتى :



تفاعل الهيدرازين بطئ عدا فى حالة درجة الحرارة القريبة من الغليان أو فى المحاليل عالية القلوية حيث الرقم الهيدروجينى 10 ($pH = 10$) أو أعلا. ولذلك فإن استخدام الهيدرازين هو أساساً فى الغلايات ولكن تم إضافته إلى طفلة الحفر القلوية التى تترك خلف قيسونات البثر.

أيون السلفيت يتم بإضافة سلفيت الصوديوم (Na_2SO_3) فى محلول الماء (حوالى 10 - 12% بالوزن). ولكن الشكل المفضل هو باى سلفيت الأمونيوم (NH_4HSO_3) والذى يتوفر فى شكل محلول مخلوط محتوي على 65% بالوزن من باى سلفيت الأمونيوم. عادة يتوفر سلفيت الصوديوم فى شكل مسحوق جاف أو فى شكل بلورات التى عادة يضاف لها ملح الكوبالت لزيادة معدل التفاعل. محلول باى سلفيت الأمونيوم المركز بدون بلورات مضافة أكثر ثباتاً عن محاليل سلفيت الصوديوم المضاف لها عامل وسيط (catalyzed) ولا يفقد القوة بسرعة عند التعرض للهواء فى أحواض تغذية الكيماويات. أثار الحديد الموجودة فى معظم المياه هى مناسبة كعامل وسيط حيث تسرع معدل تفاعل باى سلفيت الأمونيوم. كلا من سلفيت الصوديوم (الجاف) باى سلفيت الأمونيوم (65% محلول) يتم التغذية بهما بمعدل 10 جزء فى المليون لكل واحد ملجرام/لتر (جزء فى المليون) من الأكسجين المذاب. عامل الاختزال من محلول السلفيت عادة يتم حقنه مباشرة فى حوض الماء عند قاع برج غسيل الغاز شكل (1/24) لإزالة الأكسجين المتبقى. للتحكم فى عملية المعالجة، يكون من الأساسى اختبار الماء من آن إلى آخر بخصوص المحتوى من الأكسجين. وبالتالي يتم وضع صنابير للعينات فى خط المياه القادمة وعند الأماكن المناسبة فى خط المياه المزال منه الهواء تحت التيار لبرج الغسيل.

ويمكن استخدام كيماويات السلفيت اقتصادياً كعامل وحيد لمعالجة إزالة الأكسجين (بدون غسيل الغاز أو سحب الهواء بالتفريغ) في نظم المياه الصغيرة، وخاصة عندما يكون المحتوى من الأكسجين منخفض.

ثانياً، التحكم الجيد يتطلب الاختبار من آن لآخر بخصوص المحتوى من الأكسجين، والإشراف الجيد لمعدة حقن الكيماويات. في حالة كلورة الماء لقتل البكتيريا، فإن الكلور يجب إضافته عند نقطة منفصلة تحت التيار لحقن السلفيت وحيث تم التفاعل للأكسجين والتخلص منه. الكلور وعوامل الأكسدة الأخرى يتفاعل مع السلفيت ويستهلكه. هذا يمكن ملاحظته كذلك عند معالجة مياه البحر حيث الكلور (الهيبوكلوريت) يتولد كهربياً من مياه البحر فوق التيار لأجهزة إزالة الهواء. أى هيبو كلوريت متبقى يتفاعل مع السلفيت تحت التيار لأبراج إزالة الهواء، وبذا يزداد المطلوب من السلفيت.

العمل السابع

اختيار المواد، اعتبارات التصميم والتداول

مقدمة :

الخواص الرئيسية للمعدن والتي تجعله مناسباً لتطبيقات معينة في عمليات الإنتاج هي (1) القوة المناسبة (2) مقاومة التآكل الموضعي والتآكل العام (3) مقاومة التآكل بفعل التشقق. ارتفاع التكلفة وعدم الوفرة يستثنى كثيراً من سبائك الصلب العالية والمعادن الغير حديدية التي قد تحقق هذه المتطلبات الأساسية.

لحسن الحظ، فإن درجة مقاومة التآكل المطلوب في معظم الاستخدامات يمكن خفضها باستخدام مثبطات التآكل، طبقات التغطية، الحماية الكاثودية، أو إزالة العوامل المسببة للعدوانية من المجال الملاصق للمعدن. يمكن تحقيق متطلبات القوة بضبط السمك التصميمي أو بالتحكم في الخواص الكيميائية والطبيعية. عملية زيادة القوة بزيادة السمك يحدها أقصى وزن يمكن تحميله خاصة في ماسورة الحفر، القيسونات، وأعمدة المواسير، والإنشاءات البحرية. السمك الزائد يزيد كذلك من الحساسية لحدوث العيوب ويعيق تجانس عملية المعالجة الحرارية.

زيادة القوة بإضافة عناصر سبائكية (Alloying) وبالمعالجة الحرارية هو الأسلوب العادي المتبع وذلك بالنسبة للمعادن الحديدية. ولكن العيب الرئيسي لهذه التقنيات هو زيادة الحساسية للتشقق المفاجئ عند زيادة القوة عن حد معين.

أهمية التشقق كآلية إتلاف زادت مع زيادة عمق الحفر وفتت أنظار العاملين في مجال الإنتاج. التآكل المرتبط بعمليات التشقق هو العادي. ولكن بعض الخواص الميكانيكية المعينة للمعدن يجب معرفتها قبل التشقق واختبار المعدن يجب مناقشته جيداً.

خواص المعدن والتلف بالتشقق :

حد المطاطية - المرونة - الخضوع وإجهاد الشد

Elastic limit – ductility – yield and tensile strength

عند شد قطعة من المعدن ذات أبعاد محددة من نهايتها، تكون تحت إجهاد الشد. الضغط (Stress) هو الحمل أو القوة على وحدة المساحة من المقطع. الاستطالة الكلية أو حد الشد مقارنة بالطول الأصلي لجزء العينة يسمى التوتر (Strain). خلال حد المطاطية، فإن الـ (Strain) ليس دائماً والأبعاد تعود إلى الحالة الطبيعية عند إزالة الإجهاد. عند الإجهادات ما بعد حد المطاطية، يحدث تغير ثابت في الشكل ويستمر مع زيادة الإجهاد حتى حدوث الكسر والتلف للمعدن. المرونة أو القوة (Ductility or toughness) هي قياس للتغير المطاطي في الشكل قبل الكسر.

الإجهاد المستخدم عند حد المطاطية أو بداية التغير في الشكل المطاطية (Plastic deformation) يسمى جهد الخضوع أو نقطة الخضوع (Yield point). النقطة الصحيحة يصعب تعريفها و 0.2% ما بعد نقطة الخضوع هو المستخدم عادة. هذا هو حمل الإجهاد عند استمرار الشد لجزء معلم لقطعة الاختبار 0.2% من الطول الأصلي. إجهاد الشد (Tensile strength) هو أقصى حمل قبل الكسر مقسومات على مساحة المقطع.

الصلابة : (Hardness)

الصلابة هي قياس لمقاومة المعادن للقطع أو الخدش والصلابة هي مؤشر للمرونة (Ductility).

اختبار روك ويل للصلابة (Rock well hardness) يستخدم لصلب حقول البترول ويتم بضغط نقطة الماسة في شكل القمع في الصلب بحمل 150 كجرام. عمق الاختراق لنقطة 0.2 ملمتر عند هذا الحمل يترجم إلى تدرج تسمى صلابة روك ويل (HRC). الصلب منخفض القوة له صلابة روك ويل أقل من 20. أقصى صلابة يمكن الحصول عليها في الصلب الكربوني هي 65 (65 - HRC).

توجد مقاييس أخرى للصلابة، العادي منها هو برينل (Brinell) $237 = \text{HRC}22$ صلابة برينل.

قوة التحمل وإجهاد التآكل Fatigue strength and corrosion fatigue

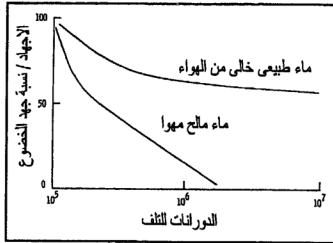
قوة التحمل وحد التحمل هما مرادفين يستخدموا لتوضيح وحدة الإجهاد التي يمكن أن يتحملها المعدن لعدد كبير غير محدد من تكرار أو دورانات الإجهاد في مجال

خامل. فى الاختبارات العملية، مستويات الإجهاد يعبر عنها عادة كنسبة من إجهاد الخضوع للمعدن الجارى اختباره.

قوة أوحده التحمل للصلب هو تقريباً من 50 إلى 75% من إجهاد الشد. ولكن، الصلب القوى له قوة تحمل أقل نسبياً (كنسبة من إجهاد الخضوع) مقارنة بالمعدن الأقل قوة (Softer)، الصلب الأكثر مرونة.

عند وجود عامل عدوانى مثل الأكسجين فى الماء، فإن حد قوة التحمل ينخفض باستمرار طبقاً لكثافة التآكل. التأثير موضع للصلب المنخفض السبائك (Low alloy steel) ببيان المنحنيات الموضحة فى الشكل (1/26). التأثير المشترك للإجهاد يسمى إجهاد التآكل (Corrosion fatigue) وهو أكثر خطورة عن أى من العاملين كلا على حدة.

إجهاد التآكل هو الشكل الرئيسى للتلف لماسورة الحفر وأعمدة السحب (Sucker rods).



شكل (1/26) الظروف البيئية مقابل حد الحمل للصلب منخفض السبائك

المعالجة الحرارية للصلب :

الخواص الطبيعية للصلب وبعض المعادن الأخرى تتأثر بشدة بالمعالجة الحرارية، التى تحدد بدرجة كبيرة حجم الحبيبات.

الصلابة يتم تحقيقها بالتسخين إلى درجة حرارة حرجة ثم التبريد. بناء الحبيبة بعد التسخين يسمى الأوستينيت. مع التبريد السريع (Quenching) يتحول الأوستينيت إلى المارتنزيت، والذي له قصافة (Brittle)، صلب وله بناء حبيبات فى شكل إبرى.

لخفض كمية المارتنزيت والحصول على صلابة متجانسة بدون إجهادات داخلية، الصلب الذى تم تبريده سريعاً يتم إعادة تسخينه إلى درجة حرارة أقل من 732°م لفترة ثم التبريد بمعدل محكم. التبريد البطئ جداً فى فرن ينتج صلب طرى معالج حرارياً (ملدن Annealed) عملية التلدين الجزئى تستخدم للتخلص من الإجهاد فى الأجزاء المصنعة أو الملحومة. التبريد البطئ فى الهواء يسمى التطبيع الحرارى (Normalizing).

التعديل (Tempering) هى عملية للتسخين المتوسط والتبريد المتجانس المحكم لاستمرار خواص الصلابة المطلوبة للمارتنزيت.

عمليات أخرى للتحكم فى مستويات القوة والصلابة تغير بناء الحبيبة بكل من إضافات السبيكة والمعالجة الحرارية. بعض السبائك تنتج معدن طرى نسبياً مع التبريد السريع وتسمى الصلب ذو الصلابة بالترسيب. سلسلة الصلب المقاوم (300) تحتفظ بالبناء الميكرونى للأوستينيت وهى لا تزداد صلابة بالمعالجة الحرارية.

التشقق الكبريتى بالإجهاد (Sulfide stress cracking – ssc)

الخواص الميكانىكية التى تتحكم فى القوة، الصلابة، المرونة .. الخ هى المسؤولة عن الحساسية للأشكال المختلفة للتشقق. أهم آلية للتشقق فى معدن حقول البترول هى التشقق الكبريتى بالإجهاد.

يحدث التشقق الكبريتى بالإجهاد عند تعرض المعدن الحساس لإجهاد الشد والتعرض للماء المحتوى على كبريتيد الهيدروجين (H_2S) أو مركبات كبريتية أخرى معينة. كمية الماء الموجود يمكن أن تكون طبقة رقيقة مثل الرطوبة المكثفة من الغاز الحامض (Sour Gas) أو أن تكون المعدن تام الغمر. خلايا التآكل على المعدن تولد كبريتيد الحديد (FeS)، والهيدروجين الذرى (H^0). كمية الفقد من المعدن تكون عادة عند أدناها والطبقة السطحية من (FS) تساعد على تحريك ذرة الهيدروجين فى المعدن ($Metal Lattice$). اختراق الهيدروجين فى جسم المعدن يقلل المرونة. ذرة الهيدروجين (H^0) قد تتراكم عند العيوب فى السطح وتولد ضغط شديد بالتحويل إلى الغاز الجزئى

أو غاز الهيدروجين (H_2)، في جيوب أو فراغات. كلا من فقد المرونة بفعل H^o والإجهادات المحلية الداخلية الناتجة عن (H_2) يعتقد أنها المسببة في التشقق الكبريتي بالإجهاد.

عندما يكون المعدن الصلب عالي القوة كمثال، فإن الجمع بين اللفق في المرونة والضغط الداخلي المحلي المترابك (superimposed) على تحميل إجهاد الشد يسبب كسر وتشقق المعدن. التلف بالتشقق عادة مفاجئ وإذا كان إجهاد الشد عالي نسبياً، فإن التشقق يستمر تماماً خلال المعدن.

الفترة الزمنية للتلف بفعل التشقق الكبريتي بالإجهاد يكون قصيراً عند درجات الحرارة المنخفضة (20 - 40°م). بالنسبة للمواسير من الصلب السباتكي المنخفضة بصلابة (HRC 26) عادة لا يحدث طالماً أن درجة الحرارة تزيد حوالي 80°م. ولكن تشقق الصلب في مجال صلابة (HRC -22) وأكثر يمكن أن يحدث بسرعة في حالة تبريد الصلب في وجود (H_2S) حتى لفترة زمنية قصيرة. القاعدة العامة المقبولة لمقاومة الصلب الكربوني والصلب منخفض السباتكية للتشقق الكبريتي بالإجهاد هي أن الصلابة المتجانسة يمكن استمرارها عند إجهاد ليس أعلا من (HRC-22). بعض المعادن الغير حديدية مثل المونيل (Monel K500) مقبولة حتى (HRC35).

سلسلة الصلب (AISI 4100) مثل 4140 المستخدم في ماسورة الحفر، مقبول حتى (HRC26). الصلب درجة (H) مثل (4140H) يصنع مع التحكم في الصلابة التي تكون متجانسة خلال سمك الجدار لتحسين مقاومة التشقق الكبريتي.

المعالجة الحرارية المفضلة للصلب المقاوم للتشقق الكبريتي هي بالتبريد السريع ثم تطويع الصلب (Temper). هذا يفضل عن التطويع الحراري ثم التطويع.

الأنواع C-75 (النوع 2)، L-80، C-90 من المواسير والقيسونات من الصلب يتم تبريدها سريعاً ثم (Tempered) مع التحكم في الصلابة. بعض التوصيات لاستخدام المعادن المقاومة للتشقق الكبريتي عندما يكون الضغط الجزئي للكبريتيد يساوي أو أكبر من 0.05 رطل/البوصة المربعة. عند الضغط الكلي للغاز 10000 رطل/البوصة المربعة هذا الضغط الجزئي لكبريتيد الهيدروجين (H_2S) يمثل فقط 5

جزء في المليون في المجال الغازي، كذلك أظهرت الاختبارات أن درجات الصلب C-80 , N-90 يمكن أن تكون مناسبة للخدمة في المجال الحامضي عند ضغط جزئي للكبريتيد الهيدروجيني 0.75 رطل/البوصة المربعة، 1.5 رطل/البوصة المربعة بالتتالي. وهذا سوف يضع حد أقصى لـ H_2S في إنتاج الغاز عند فقط 150 جزء في المليون عند 10000 رطل/البوصة المربعة. أو تقريباً 0.01% جزئ.

القرخ الهيدروجيني [الشقق الداخلي] :

Hydrogen blistering (Internal fracturing)

اختراق الهيدروجين الذري H^0 في الصلب الطرى منخفض القوة يمكن أن ينتج تشققات داخلية. الآلية تشبه لتلك التي سبق وصفها للتشقق الكبريتي (SSC) حيث H^0 داخل الصلب يتغير إلى الهيدروجين الجزيئي (H_2) ويولد ضغط عالي. التحول إلى H_2 يحدث أسفل السطح عند العيوب أو عدم الاستمرارية مثل الرقائق في صفائح الصلب. في الصلب الطرى مثل ذلك المستخدم لحوائط خزانات الحفظ، الكسر الداخلي عادة يمتد ويتتبع عدم الاستمرارية موازياً للسطح.

المعدن يكون محتقن بجيب من غاز الهيدروجين والحوائط المحيطة تنحني إلى الخارج في شكل بثور أو قروح (Blister) شكل (1/27) البثور أو القروح توجد غالباً على جدران الخزانات أو الأوعية المحتوية على الماء الحامضي (Sour water) أو الهيدروكربونات ويمكن أن تكون كبيرة حتى قطر واحد متر. المثبطات الكيماوية واستخدام التغطية الداخلية تساعد في تجنب هذه المشكلة. في الحالات الحادة مثل أوعية إزالة الحموضة في مصانع الغاز، أصبح المطلوب هو استخدام درجة ذات نوعية عالية من الصلب.



شكل (1/27) مقطع للتشقق الهيدروجيني في جدار حوض تخزين حامضي (سمك 0.64 سم)

التشقق بفعل الإجهاد أو التآكل :

(Stress corrosion cracking) SCC

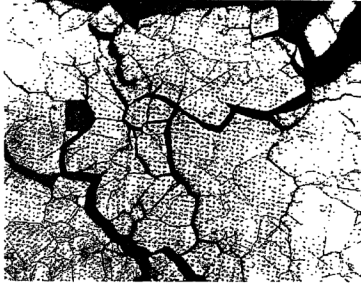
تشقق الإجهاد بفعل الكلوريد للصلب المقاوم الأوستينيت الذي تم وصفه هو مثال محدد لمجال كبير للتلف بالتشقق الموصوف تحت المسمى العام التشقق بفعل الإجهاد والتآكل (SCC) وهوما يعرف بالتآكل الذي يتم تعجيله بالإجهاد. في الواقع فإن التلف يحدث فجأة (بعد فترة حضانة) مع قليل من الظهور للتآكل الذي حدث. التشقق بفعل التآكل والإجهاد (SCC) يختلف عن إجهاد التآكل (Corrosion fatigue) في أن الأخير يحدث تحت إجهاد الدوران (Cyclic)، والذي يشمل تكرار كلا من قوى الشد والضغط. وهو يشبه إجهاد التآكل في أن التشقق بفعل الإجهاد والتآكل يحدث دائما عند السطح والذي يكون عادة ثقب. الثقب يبدأ دائما بإذابة بعض مكونات المعدن بنوع معين من عوامل التآكل (مثل عدوانية الكلوريد على الصلب المقاوم الأوستينيت). مثال للتشقق بين الحبيبات الناتج عن التآكل والإجهاد موضح في الشكل (1/28). المعدن في هذه الحالة هو الصلب عالي المنجنيز من بريزة (Collar) الحفر الغير مغناطيسية التي حدث بها تلف أثناء الخدمة في الحفر لبئر ساخن (درجة الحرارة أعلا من 100°م) حيث المحتوى من الكلوريد مرتفع في طفلة الحفر. الثقوب تحدث عند السطح (أعلا الصورة) وتتقدم الثقوب في المعدن، أساسا على طول الفواصل بين الحبيبات. الصلب المطاوع يحدث له تشقق بفعل الإجهاد والتآكل (SCC) عند التعرض لمحاول ساخن من القوى أو التغيرات بينما يقع عليه إجهاد قريبا من حد المطاطية. تحت الظروف المشابهة، النحاس الأصفر (Brass) يمكن أن يشقق بالأمونيا وسبائك معينة من الألومنيوم والتيتانيوم يحدث لها تشقق بالكلوريدات، البروميدات، الأيودينز. كقاعدة عامة أى تلف سطحي مثل الثقوب، الخدش تنشيط تركيز الإجهاد وبذا تساعد على التلف بفعل التشقق بأى من الطرق الثلاث التآكل، الإجهاد، التشقق بفعل الإجهاد والتآكل.

التشقق بفعل الإجهاد والكلوريد : Chloride stress cracking (CSC)

الصلب المقاوم الأوستينيت (المجموعة 300) يمكن أن يحدث له التلف بالتشقق عند التعرض للمياه المحتوية على الكلوريدات عند درجة حرارة أعلا من 93°م وذلك عندما يكون تحت إجهاد الشد أو إجهاد الطوق (Hoop). الأخير هو في الحقيقة إجهاد شد على جدار المواسير أو الأوعية المحتوية على سوائل تحت الضغط.

الصلب المقاوم الفيريت 13% كروم (بدون نيكل) مثل الصلب 410 لا يتأثر بالتشقق بفعل الإجهاد والكلوريد (CSC) ولكن له حساسية لـ SCC.

سبائك النحاس الأصفر والنيكل (Ni Brass Alloys) ذات المحتوى العالي من النيكل مثل سبائك (Incoloy 825) , (Hastelloy G) عادة تعتبر خاملة لعدوانية كلا من SCC , CSC.



شكل (1/28) التشقق بالإجهاد في جلبة الحفر من الصلب المقاوم

اعتبارات التصميم والنداول :

1- اختيار المعدن :

معالم التصميم للمعدة تحكمها عادة المعايير الطبيعية مثل المحتوى من الضغط وطاقة التدفق وكذلك المواصفات الميكانيكية القياسية. مثل مواصفات معهد البترول الأمريكي (API). ولكن يجب دائماً الانتباه نحو عوامل التصميم واختيار المعدن والتي تقلل من التآكل وتجعل من عملية المعالجة للحماية من التآكل عملية سهلة.

1- إنشاءات البئر :

أ- اختيار المواسير والقيسون :

الآتى بعد بيان استرشادى للأبار شديدة العدوانية المحتوية على (H_2S).

- اختيار المواسير ذات المحتوى المنخفض من الكبريت وذات صلابة متجانسة الصلابة لا تزيد عن (HRC22) أو استخدام مجموعة الصلب المقاوم (4100)، ثم التبريد السريع (Quenched)، ثم التطويع (Tempered) حتى (HRC26).
- استخدام وصلات دفق داخلية (Internal flush joints) بدون فجوات (Recess).
- اختيار المواسير التي تم معالجتها للتخلص من الإجهادات (Partially Annealed).

- تجنب استخدام الصلب الأوستينيت (المجموعة 300).
- رغم أن الصلب المقاوم الأوستينيت مثل AISI 304 , 316 ليسوا عموماً مناسبين كمواسير في الآبار المنتجة للمياه المالحة المحتوية على الكلوريدات والمحتوية على (H_2S)، إلا أن هذه السبائك مفيدة جداً لـ وضع (Trim) الطلمبات والمحابس. وهي مفيدة تحديداً في الاستخدامات حيث الأكسجين يكون موجوداً وفي درجة الحرارة المنخفضة في وجود CO_2 .
- تمت أبحاث كثيرة ودراسات للمعادن المقاومة للتآكل، وخاصة للمواسير المستخدمة في الآبار شديدة السخونة (Ultra hot wells).
- الجدول الآتي يوضح بعض السبائك ومقارنة لمقاومتها للتآكل. هذا البيان هو لأغراض الدراسة ولكن لا يمكن اعتباره توصية بعدم الاستخدام. وكثير من السبائك الأخرى متاح.

بعض السبائك لمواسير الآبار الساخنة

مقاومة التآكل	مقاومة التشقق		معظم مكونات السبيكة				السبيكة
	SCC	CSC	Co	Mo	Ni	Cr	
F	S	S		—	9	19	صلب مقاوم 304
F	S	S		3	12	17	صلب مقاوم 410
S	S	R		—	—	13	صلب مقاوم 410
F	S	R		—	—	18	صلب مقاوم 430
G	S	G		3	6	24	صلب مقاوم Duplex
G	R	R		3	29	20	Carpenter 20 Cb
G	R	R		3	42	22	Incoloy 825
R	R	R		9	65	19	Inconel 625
G	R	R		5	26	22	Hyness 20 Mod
G	R	R		7	43	22	Hastelloy G
R	R	R		16	59	16	Hastelloy C – 276
R	R	R	35	100	35	20	MP 35 N
G = جيد ، F = مقبول ، S = حساس ، R = مقاوم							

السبيكة 13% كروم الرمز (410SS) ذات أهمية لاستخدامها في الآبار البحرية. هذه السبيكة مقاومة للتآكل في المجال الحامضي لوجود CO_2 والأحماض العضوية حتى 120 م° ولكن تصبح بسرعة حساسة للتآكل العام والتآكل النقبي عند درجات الحرارةى الأعلى. توجد ملاحظة أن السبيكة 13% كروم يمكن أن تكون حساسة للمياه المحتوية على H_2S , CO_2 والأكسجين عند درجة حرارة منخفضة حتى 43°م.

الصلب المقاوم (Duplex) أكثر مقاومة للتشقق بفعل الإجهاد والكلوريد (Chloride stress cracking - CSC) مقارنة بالأوستينيت (المجموعة 300). وهذه تحتوى على 22 - 25% كروم، 3 - 5 موليدنيوم، 5 - 15 نيكل. وهى مقاومة للتآكل النقبي والعام عند التركيزات العالية لثاني أكسيد الكربون عند درجات حرارة حتى 200°م ولكنها حساسة للتشقق بفعل H_2S عند درجات الحرارة العالية.

الصلب المقاوم الفيريت 18 - 20% كروم، 1 - 3 موليدنيوم مع قليل من النيكل أو بدونه مناسب لحالات شديدة العدوانية كثيرة. زيادة المقاومة لكل من التآكل النقبي والتشقق مع زيادة معظم مكونات السبيكة كما فى الجدول السابق.

راس البئر وخطوط التدفق :

يجب اختيار الصلب لمقاومة التشقق بفعل الإجهاد والكبريت (SSC) حيث أقصى HRC تكون 22، مع التبريد السريع والتطويع (Tempered) إلا فى حالة التأكد من عدم وجود H_2S .

الصلب المقاوم 410 مناسب حتى درجة حرارة 120°م، فى حالة عدم وجود H_2S نفس السبيكة أو Monel k500 تستخدم فى أعمدة المحابس والبوابات والكراسى.

شجرة عيد الميلاد المغطاة من الداخل بطبقة رقيقة من (Inconel 625) ثم إنشائها لمحاولة الاستخدام فى الإنتاج شديد العدوانية حيث H_2S , CO_2 عند درجة حرارة 160°م.

معدن خطوط التدفق يجب أن يكون مقاوماً للتشقق بفعل الإجهاد والتآكل الكبريتى (SSC) وذلك فى الإنتاج الحامضى المحتوى على (H_2S). يجب أن يتضمن التصميم نقط لحقن المثبط عند الحاجة. يجب تجنب الانحناءات الحادة وخاصة فى إنتاج الغاز مع الرمال المحجوزة والمواد الصلبة الأخرى. القاعدة العامة هى أن نصف قطر الانحناء يجب ألا يقل عن خمسة أضعاف قطر الماسورة.

الزناات والأوعية (Tanks and vessels)

ينشط التآكل الجيبي أو الفجوى (Crevice) عند التصاق سطحين. وهذا يمكن أن يكون جوانات، معدن ملاصق لمعدن (تطابق أو عدم اللحام الكامل) أو الرواسب التي ترسب على سطح الخزان أو الوعاء. عند وجود الأكسجين تتكون خلايا اختلاف التهوية فى الفجوات أو تحت الترسبات حيث تسبب ثقوب عميقة.

خطوط الصرف يجب أن تمتد إلى قاع الخزان لإزالة الرواسب والحماة. يجب تصميم الأوعية والخزانات لإبعاد أماكن ومساحات التدفق البطئ حيث يمكن أن تتراكم المواد الصلبة. لا يتم اللحام الجزئى لأسطح المعادن المتطابقة (الركوب). داخل الخزان والأوعية يجب أن يكون خالى تماماً من العوائق وكمرات التحميل الغير منتظمة.

التصميم بالمعادن الغير متماثلة : (Dissimilar Metals)

فى المناقشة السابقة تم ذكر استخدام سبائك الصلب المقاوم والسبائك الغير حديدية مثل مونيل 500 خاصة لمحابس رأس البئر والأعمدة. كذلك فى العادة التغطية للسطح الداخلى للطللمبات بالكروم (بالترسيب الكهربى) وخاصة للطللمبات الغاطسة واستخدام سبائك مثل (Colmonoy No 6) (وهى بوريد الكروم وكربيد الكروم فى أساس من النيكل) وذلك لمقاومة البلى لكباس الطلمبة. فى طلمبات المياه السطحية التى تعمل فى حقن المياه يستخدم الطلاء بالكروم لتجويف الدافع ويستخدم رأس الطلمبة من الألومونيوم برونز.

معظم السبائك المقاومة للتآكل تحتوى على تركيزات عالية من الكروم والنيكل والنحاس وبعضها يحتوى على الموليدنيوم، الكوبالت، الألومنيوم زائد كميات مختلفة من الحديد، المنجنيز، السليكون والكربون. سبائك الصلب المقاوم من الكروم - النيكل حيث الكروم أكبر من 22% هى مقاومة للتآكل فى المياه المحتوية على الأكسجين ولكنها تتآكل فى المياه الغير مهواه المحتوية على (H_2S) ، هى كذلك حساسة لـ CSC , SSC. النيكل والسبائك المحتوية على أكثر من 40% نيكل تقاوم الحموضة المنخفضة، والمحاليل الغير مؤكسدة مثل المياه المالحة الحامضية (Sourbrine). سبائك (Inconels), Hastelloys , Chlorimet , و سبائك المونيل كلها ذات مقاومة عالية للتآكل وتحتوى على 44% نيكل أو أكثر. النحاس والسبائك المحتوية على

70% نحاس أو أكثر تستخدم في المحابس ومواسير المبادلات الحرارية والمواسير المستخدمة في تداول المياه المالحة المهواة. مثال لذلك الألومنيوم برونز (7% ألومنيوم)، الكوبرونيكال Cupronickel (30% نيكل).

كقاعدة عامة السباك المقاومة للتآكل مثل سبائك الصلب المقاوم 304، 316 تعتبر كاثودية للصلب وتسبب تآكل جلفنى وذلك عند التصاق كليهما فى الماء المالح.

استخدامهم المقبول فى المحابس والطمبات هو عادة نتيجة المساحة السطحية الصغيرة نسبياً لأجزاء هذه السبائك. فى هذه الحالة، الصلب المحيط يتآكل ويوفر الحماية لأجزاء البسيطة. فى حالة الكاثود الصغير فإن معدل التآكل على أنود الصلب الأكبر (والأكثر سمكاً) يكون مقبولاً. على الأجزاء المغطاة بالكروم أو النيكل حيث تحدث شروخ فى طبقة التغطية أو كسور، يحدث تآكل موضعى حاد على معدن الأساس من الصلب. هنا تكون مساحة الكاثود كبيرة والأنود المعرض من الصلب يكون صغيراً. لذلك، يكون التآكل موضعى وكثيف. لذلك يجب أن تكون طبقة الطلاء المعدنى متجانسة، غير مسامية، ليس بها تلف.

لذلك يجب الحذر عند تداول المعدات وتجنب حدوث أى خدوش أو تلفيات على السطح أثناء الإنشاء، وكذلك تريبط الوصلات والجلب جداً وبإحكام وليس بالتقريط الحاد.

تأثيرات السرعة : (Velocity effects)

التدفق البطئ للسائل (القريب من حالة الركود) يلزم تجنبه ذلك لأنه يساعد على تراكم الحماة والعفن وبالتالي ينشط حدوث التآكل النقبي.

مع زيادة السرعة فى المواسير فإن المعدل الكلى للتآكل (الغير معالج) يزداد حتى فى حالة عدم وجود مواد صلبه. يزداد معدل التآكل مع زيادة السرعة إلى 9 - 12 متر فى الثانية حيث الغازات العدوانية الموجودة H_2S , CO_2 عند $107^{\circ}م$ ، السرعة المناسبة هى طبقاً للمعادلة

$$V = \frac{C}{\sqrt{P}}$$

حيث V = حدود السرعة قدم/الثانية

P = كثافة السائل (ماء ، زيت أو غاز) رطل/القدم المكعب

C = ثابت من 100 إلى 500

يبدو أن قيمة لـ V فى حالة النظم الغير معالجة بدون مواد صلبة . فى حالة وجود مواد صلبة أو فى حالة استخدام مثبط الأمين لا تتطبق. الحالة الخطرة التى يلزم تجنبها هى التصادم للمواد الصلبة على سطح المعدن، كما فى حالة الكيعان أو الانحناءات الحادة.

الكهف : (Cavitation)

أحد أشكال التآكل بالبرى (Erosion - corrosion) والذى يتضمن كلاً من سرعة السائل والضغط هو الكهف بسبب تكرار التكون والتصادم للغاز أو فقاعات البخار. الفقد فى المعدن بسبب الكهف يمكن أن يكون محلى وشديد. فى معدات الإنتاج، عادة يحدث الكهف فى طلمبات حقن المياه حيث الضغط الغير مناسب على خط السحب للتغذية (Suction feedline) وعادة يحدث فى خطوط التدفق والمواسير الحاملة للمياه مع الغازات المذابة عند سرعات الاضطراب (Turbulent velocities). أفضل حل لمشكلة الكهف فى طلمبات المياه هو بزيادة الضغط على جانب السحب إلى الحد الذى لا يسبب حدوث فقاعات من الهواء أو من بخار الماء عند أدنى نقطة على دورة الضغط.

الفصل الثامن

الطرق الخاصة بالحد من التآكل فى عمليات إنتاج البترول

مقدمة :

فى هذا الفصل سيتم تناول الاعتبارات العملية للحد من التآكل فى الصناعة. وذلك بالبدء بعمليات الحفر ثم المعدات السطحية ثم معدات آبار الحقن، وصولاً إلى معدات عمليات الغازات والأرصقة البحرية.

1 - تآكل معدة الحفر : (Drilling Equipment corrosion)

السبب الرئيسى لتآكل عامود الحفر هو الأكسجين المذاب، التآكل النقّبي بفعل الأكسجين المذاب يؤدي إلى التآكل بالإجهاد. قليل جداً من H_2S من التكرينات الحامضية يزيد من العدوانية لسوائل الحفر المهواه لعشرة أضعاف. H_2S يمكن أن يسبب كلا من التآكل العام والتشقّق الكبريتى بالإجهاد (SSC).

شكل العدوانية والتلف لماسورة الحفر يتأثر بعدة عوامل مثل :

1. إجهادات الشد والتثنى.
2. خواص المعدن (العيوب ، الخدوش، الصلابة ، ..الخ).
3. عدم التوصيل الجيد للوصلات.

فالماسورة التى يتم تصفيتها مع ترك مواد صلبة رطبة على الأسطح الداخلية يحدث لها تآكل بالأكسدة الذى ينشط التآكل النقّبي ، ويستمر النقّبي فى زيادة العمق إلى أن ينخفض سمك الجدار بتأثير المعدن عند قاع النقّبي ويكون معرضاً لإجهاد ميكانيكى أعلا من ذلك لكل الماسورة. يتأثر حجم الاجهاد المطبى بالشكل الهندسى للنقّبي ويكون أكثر تركيزاً عند القاع الحاد أو النقّوب فى شكل حرف V. هذه النقّوب ذات الزاوية الحادة تميل إلى أن تتكون عادة على الأسطح الداخلية. النقّوب الخارجية يتم تقليدها بحك المساورة ضد الحوائط الخارجية.

الخواص الميكانيكية كذلك لها تأثير قوى. الصلب القوى عادة المطلوب للحفر عادة له إجهاد كلال (Fatigue stress) أقل، أو حد التحميل عند الصلب الأكثر مرونة وليونة. استمرار الاستخدام لإجهاد الدوران فى طفلة الحفر العدوانية المهواه يسبب

إجهاد وتشقق للمعدن. عادة يبدأ التشقق داخلياً عند قاع الثقوب الحادة ثم ينتشر ويستمر خلال جدار الماسورة. بمجرد البدء، فإن التشقق خلال الجدار يمكن أن يحدث سريعاً في الصلب القوي (Hard) حيث (HRC) تكون أكبر من 20 - 30.

في الصلب القوي (Hard steel) يميل الشرخ إلى الانتشار والاتساع المحيطي. عندما يكون المعدن المتبقى الغير متشقق غير قادر على تحمل حمل الإجهاد يحدث التواء وتنفصل الماسورة.

في الصلب الأكثر مرونة، خلال شرخ الجدار يمكن أن يتسع ببساطة بسبب بثق السائل ويتكون ثقب اجتراف التربة (Wash out hole). اجتراف التربة يسبب خفض سريخ في ضغط التلمبة حيث يجب دفع الماسورة لاستبدال الوصلة المثقبة.

بعد إزالة التربة من ماسورة الحفر، العادي هو بضخ قطعة من العامود (Softline) أسفل ماسورة الحفر للإسداد الجزئي للثقوب وزيادة الضغط، باستخدام المعادلة الآتية (Berling - sharbutt eqn) فإن وصلات الماسورة (الحامل) مع اجتراف الماء (wash out) يمكن تعيين مكانه.

$$S = \frac{TV}{L}$$

حيث : S = رقم الحامل المحتوى على مخلفات الغسيل (Wash out).

T = زمن الضخ بالدقيقة حتى زيادة الضغط.

V = السرعة قدم في الدقيقة.

L = طول متوسط الحامل (Stand) بالقدم.

طرق حماية ماسورة الحفر من التآكل :

بفرض أن تصميم الماسورة وخواص الصلب تتطابق مع المواصفات المطلوبة، والوصلات تم عملها وتزليجها جيداً، وأخذت الاحتياطات لتجنب التلف الميكانيكي، الوسائل الرئيسية لخفض التآكل والتشقق لماسورة الحفر هي التحكم في المجال المعرض.

الطرق الأربع لخفض التآكل لماسورة الحفر هي :

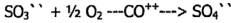
1. إزالة الأكسجين المذاب من سائل الحفر.
2. استخدام الكيماويات لتتفاعل مع تثبط كبريتيد الهيدروجين.

3. غسيل رواسب الطفلة قبل التحريك.

4. استخدام طبقات الحماية من المثبطات.

بالإضافة إلى أهمية الحماية للسطح الداخلى للماسورة بالتبطين. وذلك باستخدام الفينولات بالتحميص (Packed) مع طبقة عليا من الأبيوكسى.

إزالة الهواء باستمرار من سوائل الحفر، حيث يستخدم سلفيت الصوديوم (Sodium sulfite)، أمونيوم بأى سلفيت هما الكيماويات المستخدمة فى إزالة الأكسجين. معدلات المعالجة هى 8 - 10 ملجرام/لتر من السلفيت لكل ملجرام/لتر من الأكسجين الموجود زائد 10 - 30% زيادة. العامل المساعد للتفاعل مثل القليل (Trace) من ملح الكوبالت حيث يضاف لتعجيل التفاعل



(السلفيت)

(كبريتات)

محلول مركز من ملح السلفيت مثل (Ammonium Bisulfite) يكون مناسباً ويمكن أن يستخدم بدون إضافة عامل وسيط. الإزالة الميكانيكية للهواء بغسيل الغاز (Gas Stripping) أو بالتفريغ، فى أبراج الحشو تستخدم فى بعض الحالات لإزالة الأكسجين إلى حوالى 0.1 ملجرام/لتر. لأفضل النتائج، فإن الأكسجين المتبقى يمكن إزالته بالمعالجة الكيماوية التالية (السلفيت). كما ذكر سابقاً، كبريتيد الهيدروجين (H_2S) يزيد التآكل بشدة وذلك عند وجود الأكسجين. حتى فى حالة الإزالة الكلية للأكسجين فإن تلوث سائل الحفر بكبريتيد الهيدروجين من المنطقة الحامضية يمكن أن يسبب تلف شديد. الصلب عالى القوة الأكثر صلابة من (RC22) يميل إلى التشقق بسرعة تحت إجهاد الشد عند التعرض لـ (H_2S). لذلك عندما تتطلب عملية الحفر استخدام مواد ذات صلابة عالية، فإن بيئة الحفر يجب حمايتها بأحد الطرق الآتية:

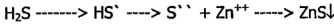
1. المحافظة على كثافة سائل الحفر والضغط الهيدروستاتيكي يكون كافياً لخفض دخول سائل التكوينات (التربة).

2. المحافظة على الرقم الهيدرودينى لسائل الحفر عند 10 أو أعلا.

3. استخدام مزيل لكبريتيد الهيدروجين.

4. استخدام سائل الحفر الذى يكون فيه الزيت هو المجال المستمر.

الكيمويات المستخدمة على نطاق واسع لإزالة تأثير كبريتيد الهيدروجين (H_2S) هي كربونات الزنك القاعدية ($Zn(OH)_2$. $ZnCO_3$)، والتي تتفاعل مع H_2S كالتالي :



غير مذاب

من بين مزيلات كبريتيد الهيدروجين الأخرى الزنك المغلف (Chelated zinc) المذاب في سوائل الحفر، أكسيد الحديد المسامي وأملاح النحاس لا تستخدم حالياً على نطاق واسع نظراً لأنه يمكنها ترسيب معدن النحاس على الصلب مسببة تآكل تقبي موضعي بسبب التصاق المعادن الغير متماثلة.

المثبطات العضوية المذابة في الماء عموماً ليست مؤثرة في مقاومة التآكل بفعل الأكسجين. في حالة عدم وجود الأكسجين، يمكن استخدامها لخفض التآكل بفعل H_2S . جرعات منقطعة من تركيزات عالية للمثبطات العضوية المذابة في الزيت التي تشكل طبقة على الماسورة كل 8 – 12 ساعة ثبت جدواها. ولكن هذه ليست مناسبة حيث تمتاز بشدة على مواد الحفر والطفلة. يمكن أن يحدث التشقق بفعل الإجهاد والتآكل (SSC) للصلب القوي حتى في حالة خفض الفقد في المعدن باستخدام المثبطات.

كل مواصفات ماسورة الحفر تتطلب الطول الكلي المعالج حرارياً بالماسورة بدون علامات (Seam Less) وذات محتوى محدود من الفوسفور (0.04%)، وأقصى محتوى من الكبريت 0.06%. الصلب القوي المعالج بالتبريد السريع والتطويع مثل (4145H) يفضل لمقاومة التشقق. هذه الأنواع مستخدمة كذلك لوصلات الأدوات وقفيز الحفر. القفيز (البريزة Collars) الغير مغناطيسية المصنوعة من (monel K 500) أو 316L (الكربون المنخفض) للصلب المقاوم يستخدم في توجيه فتحات الحفر. قفيز الصلب الأوستينيت (18% كروم، 8% نيكل) معرض للتشقق بفعل الإجهاد والتآكل.

تآكل القيسون الخارجي : (External casing corrosion)

أثبتت الاختبارات أن التلف والتآكل الخارجى للقيسون يرجع إلى الأربع أسباب الآتية:

1. التيارات الكهربائية.
2. عدوانية مياه التربة.
3. البكتريا المنتجة لـ H_2S .

4. التآكل بفعل السوائل الأخرى.

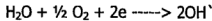
الكميات الكبيرة من مزيج القلاووظ المحتوية على معدن النحاس يمكن أن تسبب تآكل موضعي حول الأطراف الخارجية لجلب الربط للقيسون.

عند زيادة زمن التعرض أى من الحالات العدوانية يمكن أن تسبب تلف شديد للقيسون أساسا بسبب التآكل الإليكتروليتى.

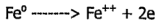
لقد ثبت أن العدوانية الشديدة والسريعة فى بعض الحقول وجد أنها تحدث عند واحد من ثلاث مناطق لتكوينات التربة أو الأعماق. هذه النقاط الساخنة عادة فى التربة ذات المحتوى العالى من الأملاح. التآكل الأليكتروليتى هو الاسم العادى لفقد المعدن الناتج عن صرف التيار المستمر العادى إلى الأرضى. هذا التيار يمكن أن يكون مصدره.

الفرق فى الجهد بين تكوينات التربة التى يخترقها القيسون التيار الدخلى إلى البئر من توصيلات الأرضى لنظم التوصيل الأرضى الكهربى.

يمكن وجود فرق جهد أكبر من واحد فولت بين سطح المعدة، مثل خطوط التدفق الطويلة وقيسونات الآبار، وذلك بسبب وجود خلية اختلاف تركيز الأكسجين. الأكسجين المتاح فى التربة الملاصقة لخطوط التدفق ينشط تفاعل الاختزال الكاثودى.



بينما الحديد يذوب فى الماء فى المنطقة الأنودى على القيسون حيث لا يوجد لكسجين.



للتيارات الكهربائية الشاردة يمكن كذلك أن تدخل خطوط التدفق من خطوط نقل الطاقة عالية الجهد، الطبقات الأرضية للحماية الكاثودية ونظم التوصيل الأرضى الكهربى. فى كثير من الحالات المصدر أو الممر للتيارات الشاردة لا يمكن تحديده بسرعة ولكن الاختبارات بالفولتميتر خلال خطوط التدفق إلى فلنجات رأس البئر يمكن أن تبين أن تيار كهربى يدخل البئر خلال القطب الموجب للفولتميتر على خطوط التدفق والقطب السالب للفولتميتر على جانب القيسون للفلنجة المفتوحة، حيث تتحرف إبرة القياس نحو اليمين، مبينة تدفق التيار من الموجب (+) إلى السالب (-).

كما تم ذكره سابقاً، التدرج فى الجهد بين تكوينات التربة يمكن أن ينتج تيارات تحت السطح بين أجزاء مختلفة للقيسون. هذا التيار لا يمكن كشفه باختبارات القياس بالفولتميتر عند رأس البئر.

فى جميع حالات التآكل الألكترولى على القيسونات، يحدث صرف التيار الكهربى التقليدى من المعدن إلى الأرض عند المناطق الأنودية. وجود المياه المالحة يزيد من تآكل المعدن وتفاعلات أنودية أخرى. التوصيل الكهربى العالى (المقاومة الكهربائية المنخفضة) ينشط انتقال التيار بين القيسون. والتربة عند المناطق الملحية. يحدث فقد لصلب القيسون حوالى 9.1 كيلو جرام فى العام لتدفق تيار قيمته واحد أمبير. معدل اختراق جدار القيسون بالتآكل الإليكترولى يتناسب مع كمية التيار (الأمبيرات) التى تتدفق ويتناسب عكسياً مع مساحة صرف التيار.

فى حالة خلية تركيز الأكسجين حيث لا يوجد تيار كهربى خارجى وأن الفقد فى المعدن يرجع أساساً لتفاعل الأكسدة الأنودية، فإن تآكل وفقد 9.1 كيلو جرام من صلب القيسون خلال العام سوف ينتج تدفقات تيار قيمتها واحد أمبير.

عوازل راس البئر : (Wellhead insulators)

خفض التسرب الذى يحدث عادة من القيسون تم بالعزل الكهربى للقيسونات من خطوط التدفق. هذا يوقف تدفق التيار إلى أسفل نحو القيسون من السطح (وتدفق الإلكترونات إلى أعلا القيسون).

تستخدم مواد العزل لكل من وصلات القلاووظ والفلنجة. يفضل عزل كل الآبار الجديدة بوصلات العزل. القيسونات المحمية كاثودياً يتم كذلك عزلها.

حماية القيسون بالأسمنت وسوائل التكملة :

Casing protection by cement and completion fluids

بالإضافة إلى عزل رأس البئر، فإن أفضل طريقة لخفض تلف القيسون بفعل التآكل الخارجى يكون بوضع طبقة متجانسة من المونة الأسمنتية لمقابلته لكل المناطق العدوانية. التغطية بالأسمنت للماسورة السطحية ولكل طول القيسون للآبار العميقة وخاصة الآبار البحرية، حيث يستخدم فقط الأسمنت المقاوم للكبريتات.

القيسونات التى لا يتم حمايتها بالمونة الأسمنتية يتم حمايتها بسائل التكملة (Completion) الخالى من الأكسجين (بإزالة الهواء) ورقمة الهيدروجين المرتفع بغضل (Thixotropic or gelable). سوائل التكملة التى تترك خلف القيسون يجب معالجتها بمزيل للأكسجين مثل الهيدرازين أو سلفيت الصوديوم والوصول برقمها الهيدروجينى إلى $9.5 = 11$ قبل وضعها. الأكسجين المتبقى المذاب ينشط التآكل

المتبقي ويساعد بالتالى على نمو البكتريا. سوائى التكملة ذات الأساس الزيتى يمكن أن تمنع هذه المشاكل طالما أنها ظلت ثابتة، ولكنها مطلقة.

الحماية الكاثودية للقيسون :

بالإضافة إلى المواد الأسمنتية وسوائى التكملة الغير عدوانية، تستخدم الحماية الكاثودية بالتيار التأثيرى (Impressed current) لحماية السطح الخارجى للقيسون من التآكل. الصعوبة الرئيسية فى هذه الطريقة هى أن التوزيع المتجانس الحقيقى للتيار يصعب تنفيذه. المعدلات للتيار (Rectifier) التى تعمل بطبقات الأنود (Anode beds) عند سطح الأرض عموماً لا يمكنها توفير تيار أسفل من 2500 متر. طبقات الأنود العميقة يوصى بها لتحسين توزيع التيار للمناطق العميقة عند حدوث تسرب للقيسون عند أعماق أكبر من 300 متر. كقاعدة، عمق ثقب طبقة الأنود يجب أن يكون 5% لأعمق منطقة حيث يوجد تلف بالتآكل. الأنودات المستخدمة هى الجرافيت، الزهر على السليكون، الأنودات المغطاة بالبلاتين هى المستخدمة فى إنشاءات طبقات الأنود العميقة. نظرياً، طبقات الأنود الأرضية العميقة جداً يمكن أن تحمى أى عمق ولكن التكلفة عالية. الحماية الكاثودية تستخدم للآبار ذات العمر الطويل ولحماية الأجزاء العليا للآبار عالية الضغط العميقة. كمية التيار الكاثودية لكل بئر يتراوح من 3 إلى 30 أمبير طبقاً للعمق وشدة العدوانية. دخل التيار لكل بئر يتم ضبطه لأبعاد كل المناطق الأنودية على القيسون. يلى ذلك الضبط النهائى للتيار بحيث الجهد ما بين التربة ورأس البئر عند كل بئر فى الحقل يكون قريباً لذلك لكل الآبار المحيطة.

قياس التآكل الخارجى للقيسون : (Measuring External casing corrosion)

توجد أنواع مختلفة من الأجهزة للكشف وقياس تآكل القيسون بعضها يستخدم مجموعة من أجهزة ميكانيكية لقياس السمك من الداخل وكذلك القياس الكهرومغناطيسى لقياس سمك جدار القيسون مجموع التسجيلات يتم تفسيرها بالفرق لتعيين الأماكن حيث حدث فقد خارجى فى المعدن. كما توجد أجهزة حديثة.

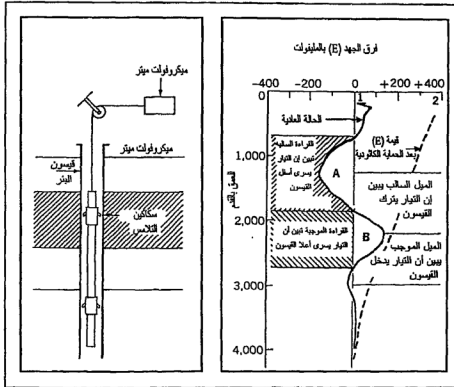
الأكثر استخداماً لتعيين ما إذا كان برنامج الحماية الكاثودية للقيسون محققاً اقتصادياً هو التوقيع على مخطط لتاريخ تسرب القيسون فى كل حقل. من الخبرة، أماكن خفض التسرب للتيار من القيسون بنسبة 75% بالنسبة لنظام الحماية الكاثودية المعد جيداً.

شكل الجهد للقيسون : (Casing potential profiles)

المناطق الأنودية الخارجية حيث يمكن حدوث تلف ما بفعل التآكل يمكن الكشف عنها مبكراً باستخدام جهاز توقيع جهود القيسون أسفل البئر (Downhole casing potential profile). فى هذه الطريقة يتم قياس الخفض فى الجهد (IR drop) عبر طول القيسون (7.6 متر) بين قطعتى معدن الالتصاق. الشكل (1/29) يوضح مخطط للجهاز وتوقيع البيانات.

معدة عمل شكل الجهد للقيسون

مخطط شكل الجهد للقيسون



شكل (1/29) شكل جهد القيسون بمعدة الاختبار وتوقيع بيانات العينة

معدن التوصيل من كل ملامس يتم تحضيره ورفعته خلال الكابل الحامل الذى يتحرك عليه الجهاز ويتم توصيلهما بجهاز قياس الميكروفولتمتر على السطح. قراءة خفض الجهد يتم الحصول عليها بين الملامسين. يتم التوقيع للبيانات من القاع إلى القمة، على فترات تساوى الفاصل بين سكاكين التوصيل. يتم توقيع الانخفاض فى الجهد (IR) مقابل العمق حيث بذلك يتم الحصول على الشكل العام لجهد القيسون.

يفترض أن التيار يسرى من + إلى - (تيار تقليدي) وأن ملامس القساع يستخدم كدليل. منحنيات البيان يتم توقيعها ورسمها (كما هو موضح في الشكل (1/29)، حيث قيم السالب (-) على اليسار للصفر وقيم الموجب (+) على اليمين. القراءات على الجانب الأيسر للصفر عندئذ تبين أن سريان التيار يكون إلى أعلا. لذلك، انحناء المنحنى نحو اليسار من القاع يبين المنطقة الأنودية التي تتآكل حيث التيار يكون تاركا للقيسون.

باستخدام الكمية المناسبة من تيار الحماية الكاثودية، فإن كل تدفقات التيار لأسفل (القطبية السالبة على ملامس القاع) تتوقف، وتظهر بالمنحنى بالخطوط المشهورة في الشكل (1/29). يحدث ذلك لأن تيار التغذية للحماية الكاثودية يتدفق إلى القيسون من الأرض ثم بانتظام إلى أعلا.

حيث أن $IR = E$ ويفرض أن المقاومة متجانسة لقطر معين من القيسون، عندئذ سريان التيار (I) يمكن حسابه لأن كلا من R , E يكونوا معلومين. القيم التقريبية لـ (R) لمختلف أوزان القيسون يمكن حسابها بالمعادلة الآتية :

$$R = \frac{1411.7}{W}$$

حيث R = المقاومة بالميكرو أوم (10^{-6} أوم)/ المتر من الطول
W = الوزن كيلو جرام/المتر.

الحماية الكاثودية لقيسونات البئر يمكن تحقيقها (إزالة كل المناطق الأنودية) باستخدام تيار صغير حوال 6 ملي أمبير/ المتر المربع. متطلبات التيار يمكن تحديدها بواسطة طبقة أدوات أرضية مؤقتة. يتم عمل الشكل العام للجهد، ثم عمل أشكال إضافية بمستويات مختلفة للتيار المستخدم (عادة 3 إلى 30 أمبير إجمالي).

اختبارات E سجل I السطحية لتقدير متطلبات تيار القيسون :

Surface E log I tests for estimating casing current requirement

كبدل لطريقة الشكل العام لجهد القيسون أسفل البئر، تمت محاولات لتقدير متطلبات التيار بقياس الجهد ما بين الماسورة/التربة لرأس البئر (Well head) باستخدام قطب قياسى ($Cu/CuSO_4$). القطب القياسى يوضع بعيداً عن البئر بمسافة 30 متر وتؤخذ قراءات الجهد بنفس الطريقة كما تم وصفه في الفصل الرابع. يتم الإمداد بمستويات مختلفة من التيار للقيسون بمولد أو بطاريات وطبقة أدوات أرضية مؤقتة.

عند كل مستوى من التيار، يتم توقيع جهد رأس البئر (E) مقابل سجل (Log) التيار الكلى (I). ثم الحصول على نتائج جيدة لاختبارات تمت باستخدام جهاز الاضطراب للتيار (Current Interrupter) والطريقة اللحظية لقطع التيار لقرارات جهد رأس البئر.

عند استخدام طريقة (E log I)، بعض العاملين يعملوا سلسلة من أشكال الجهد أسفل بئر القيسون فى ما لا يقل عن واحد من مجموعة الآبار لتعيين العلاقة لبيانات (E log I) لرأس البئر. يلى ذلك اختبارات (E log I) على الآبار المحيطة لإمكان الاعتماد على تقدير متطلبات تيار الحماية الكاثودية المطلوب. الدافع إلى استخدام طرق اختبار السطح مثل طريقة (E log I) هو لتفادى تكاليف التسجيل أسفل البئر وتكاليف توقف البئر عن العمل. حيث أن اختبارات (E log I) غير مقبول الاعتماد عليها ولذلك جارى عمل برنامج محاكاة بالكومبيوتر للحماية الكاثودية للقيسونات.

التآكل الداخلى أسفل سطح التربة : Internal subsurface corrosion

التآكل الداخلى للبئر يكون بسبب (1) أعمال التتميه للبئر بالحامض، السوائل المتروكة التى تدخل من أعلا (2) دخول سوائل التربة من قرب القاع. يحدث تلف بفعل التآكل تحت السطح أثناء التشغيل الأولى للبئر. والذى لا يسبب التلف الفورى للمعدة وبذا لا يتم اكتشافه. المواسير المتأكلة التى تدفع بعد إنتاج البئر لمدة ستة إلى ثلاث سنوات وذلك بسبب (1) التتميه بالحامض الذى ترك فى البئر فترة طويلة (2) الإعداد الغير جيد للمياه المالحة كسائل للتكملة. عند حدوث تلف غير متوقع فإنه يجب إعداد برنامج منقح للتحكم الذى يمكن أن يمنع إعادة حدوث مثل هذا التلف.

بعض الاحتياجات البسيطة نسبياً يجب مراعاتها أثناء التخطيط، التكملة، الإنتاج المبكر لأى بئر والتى تساعد فى إعداد برنامج جيد. هذه الخطوات موضحة فى الجدول الآتى :

الخطوات 1، 2 ن 3 فى الجدول أساسية لتجنب مشاكل التآكل. فقد ثبت أن الغازات المذابة (H_2S , CO_2 , O_2) هى العامل الرئيسى فى تنشيط التآكل فى عمليات إنتاج البترول. المعدات تحت السطح فى آبار إنتاج البترول والغاز تتأثر بفعل H_2S , CO_2 فى بعض الخزانات الجوفية تساهم كذلك الأحماض العضوية المذابة فى الماء (أحماض

الأسيتيك والبروبيونيك). ولكن تحليل الغاز المنتج بالنسبة لوجود H_2S , CO_2 هو أفضل مؤشر نحو حدوث مشاكل التآكل.

أى نسبة لو قليلة من H_2S فى الغاز المنتج من البئر تستحق عمل برنامج للحماية من التآكل وذلك عند وجود الماء كذلك . فى الاختبارات المعملية يمكن إثبات أن الماء المحتوى على قليل من H_2S حتى 3 ملجرام/لتر يمكن أن يسبب تشقق وتقوب فى الصلب الكربونى. نواتج التآكل من كبريتيد الحديد غير مذابة وهى كاثودية بالنسبة للصلب.

جدول عناصر برنامج الحماية من التآكل للآبار الجديدة

1	عين محتويات الغاز وخاصة H_2S , CO_2 .
2	وجود المياه الكافية لإحداث التآكل.
3	إذا كان المجال الغازى يحتوى على H_2S أو أن الضغط الجزئى لـ CO_2 يزيد عن 7 رطل/بوصة المربعة، فإنه يجب توفير الوسائل لرصد التآكل والحماية من التآكل عند تصميم معدات البئر.
4	عين درجة الحرارة المتوقعة والضغط المتوقع وطريقة الإنتاج (التدفق، الرفع بالغاز أو بالمضخة).
5	تأكد من أن حامض التتمية تم تثبيطة، مع إزالة الحامض المتبقى تماماً وسريعاً كلما أمكن ذلك.
6	إضافة الكيماويات المزيله للأكسجين إلى المياه المالحة أو أى سائل مائى آخر يستخدم للتحكم فى الضغط أثناء التكملة مباشرة قبل الاستخدام. فى حالة ترك السائل فى الثقب استبدل الماء المالح بزيت مثبط أن أمكن ذلك.
7	فى حالة وجود H_2S أو CO_2 فى الغاز المنتج، يتم عمل برنامج رصد التآكل بنوع أو أكثر لأجهزة الرصد لرأس البئر (خط التدفق).

يجب مراعاة إجراءات منع حدوث التشقق بالإجهاد والتآكل بفعل السلفيد (SSC) (H_2S)، وذلك عندما يكون الضغط الجزئى لـ H_2S فى الغاز أكبر من 0.015 رطل/البوصة المربعة، وعندما يكون الضغط الكلى 65 رطل/البوصة المربعة أو أعلا. الضغط الجزئى لأى مكون من الغاز يمكن حسابه من تحليل الغاز كالتالى :

$$\text{الضغط الجزئى} = \text{نسبة الجزئيات} \times \text{الضغط الكلى}$$

مثال :

أظهرت تحاليل الغاز أن محتوى الغاز المنتج من CO_2 هو 2 جزئ في المائة، ضغط الخزان 6000 رطل/البوصة المربعة.

.. الضغط الجزئى لـ $\text{CO}_2 = 0.02\% \times 6000 = 120$ رطل/البوصة المربعة.

أثبتت الدراسات السابقة أنه عندما يكون الضغط الجزئى لـ CO_2 أقل من 7 رطل/البوصة المربعة (نصف جوى) فإن التآكل بفعل CO_2 يكون غير مسبب لمشاكل فى آبار تكثيف الغاز. هذه الحقيقة مازالت مفيدة والآبار المنتجة للغاز وذات المحتوى الأعلى من CO_2 يمكن اعتبارها عدوانية. تزداد شدة التآكل مع زيادة الضغط الجزئى لـ CO_2 وزيادة الحرارة. ولكن، الضغط الجزئى لـ CO_2 أكبر من 30 رطل/البوصة المربعة ودرجة حرارة 60°C لا يوجد قانون لتوقع التآكل الموضعى بسبب تكون طبقات حماية من كربونات الحديد (FeCO_3) فى شكل قشور (Scale). زيادة المحتوى من البيكربونات (HCO_3^-) فى المياه المنتجة تعمل على تقليل نفاذية ترسيبات الحماية (زيادة الحماية) بينما زيادة المحتوى من كربونات الكالسيوم تعمل على زيادة النفاذية.

2- العوامل المؤثرة على معدل التآكل وظروف التلف :

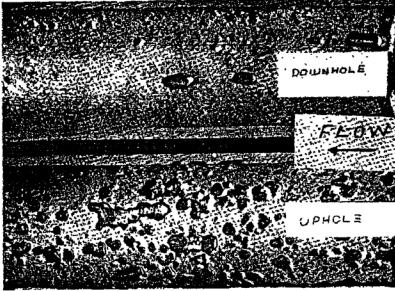
كثيراً من الآبار تنتج H_2S , CO_2 خلال أسابيع قليلة تكفى للإذابة الكاملة لعامود المواسير إذا أمكن التفاعل لكل H_2S , CO_2 .

الإذابة الكلية بالتآكل للمعدن تحدها الطبقة السطحية شاملة أملاح الكبريتيد ورواسب التشغيل (Millscale)، الكربونات، الرواسب المعدنية وبفعل الاستقطاب وزيادة جهد الهيدروجين.

التآكل الموضعى فى شكل ثقب و انتشارها يكون عادة بسبب واحد أو أكثر من الآتى :

- الشوائب فى المعدن.
- الاختلاف فى البناء الجيئى للمعدن.
- الإجهاد الموضعى و/أو الاحتكاك والبرى بالمواد الصلبة.

مظهر التآكل الثقبى بسبب CO_2 موضح فى الشكل (1/30)



شكل (1/30) تآكل ماسورة الغاز بفعل CO_2 التآكل العلوى زاد بسبب تكثف الماء

بعد أن تبدأ المنطقة فى التآكل وتنشيط التآكل الموضعى، فإنها تميل إلى الاستمرار عند تلك النقطة. هذا هو أحد الأسباب حيث حتى فى حالة بدء حدوث التآكل المعتدل بفعل، أحماض التنمية أو سوائل التكملة فإنه يمكن أن يكون مدمراً. أثناء المراحل المبكرة من عمر البئر.

العوامل المحلية التى لا يتم توقعها تجعل من المستحيل تأكيد توقيت إنتاج البئر حتى حدوث التلف. بالعمل الرئيسى لمهندس التآكل هو بتقييم احتمالات حدوث التآكل بمعدل حاد ثم وضع نظام للحماية كما هو موضح فى الجدول السابق.

طرق المعالجة بالمثبطات للأبار :

Inhibitor treatment methods for wells

استخدام المثبطات الكيماوية للحد من التآكل تحت السطح للأبار من الأهمية بما يتطلب العناية الخاصة. موردوا المثبطات لديهم المعرفة بخصوص طرق الاستخدام حيث يلزم الأخذ بتوصياتهم. المستخدم يجب أن يقارن بين مختلف المنتجات وطرق المعالجة.

الجدول الآتى يوضح الطرق المختلفة المستخدمة فى معالجة الأنواع المختلفة من الأبار. سيتم تناول تفصيلات أكثر لكل من هذه الطرق.

جدول موجز عند استخدام المثبطات لآبار الإنتاج

نوع البئر	طريقة المعالجة
(1) الحيز الحلقي المفتوح open annulus بالضغط مستوى تدفق عالي	على دفعات متقطعة مع التدوير
(2) الحيز الحلقي المفتوح - مستوى سائل منخفض	على دفعات متقطعة مع الدفق Flush
(3) الحيز الحلقي المقل بالضغط أو بالتدفق الطبيعي	على دفعات من أن إلى آخر أسفل المواسير استبدال المواسير حشر التربة محبس الحقن أسفل الثقب (التغذية الحلقية)
(4) الحيز الحلقي المقل - رفع الغاز	حشر التربة بمساعدة المعالجة المستمرة للغاز
(5) تدفق الغاز أو الغاز المكثف	مثل (3)
(6) غاز حامضي، درجة حرارة عالية أكبر من 150°م	باستمرار خلال عامود الأنابيب المزدوج (Dual string) أو خط حقن خاص للمثبط.

1- المعالجة المتقطعة على دفعات أسفل مواسير القيسون الحلقي :

تستخدم هذه الطريقة في الآبار بدون عازلة الإنتاج (packers) وتعتمد أساساً على استمرار المثبطات ذات الأساس من الأمين الزيتي (Oily Amine). المثبطات المذابة في الزيت والتي تكون قابلة للانتشار في الماء كذلك يبدو أنها تعمل جيداً. حجم الجرعة (Batch volume) ومعدلات الحقن تختلف ولكن يمكن أن تكون 4 - 8 لتر يتم حقنها كل يومين إلى عشرة أيام، طبقاً لحدّة التآكل. المعالجة عادة تبدأ أولاً بتركيز عالي (0.3 إلى 0.5 زيادة في نسبة الحجم) من جرعة المثبط.

في الآبار حيث الضغط يتوقف أو أن مستويات السائل منخفضة في الفراغ الحلقي، فإن الحماية تتوقف إلى حد كبير على متانة وتماسك للطبقة المستخدمة من أن إلى آخر. كل جرعة يتم دفعها مع ما يكفي من الإنتاج أو الماء لحمل المثبط أسفل القيسون. عندما يكون هناك مستوى السائل مرتفع الذي يجب أن يمر خلاله المثبط فإنه ينصح بتدوير كل جرعة إلى أسفل مع حجم من الزيت المنتج والماء (من المواسير) يساوي ما لا يقل عن نصف حجم الفراغ الحلقي. في هذه الحالة السائل في الفراغ الحلقي يمكن أن يستمر في تغذية المثبط إلى أسفل بين المعالجات في حالة تذبذب منسوب السائل.

2- معالجة الآبار ذات عوازل الإنتاج للقيسون - (المواسير :

(With casing - Tubing packers)

هذه المجموعة تشمل نهايات خط المواسير المفرد (Single tubing completions)، النهايات المضاعفة (أنابيب وقيسونات الإنتاج) والنهايات بدون مواسير.

بالنسبة للنوعين الأخيرين، يفضل استخدام تقنيات حشر التربة. الحشر أو الدفع لجرعة من المثبط في التربة، تستخدم كذلك في آبار أخرى حيث معالجات الدفعة من أن إلى آخر يصعب استخدامها في تقنية الحشر، المحلول المركز (5 - 10% من الحجم) من المثبط في الزيت يتم حقنه في فترات الإنتاج. يتم عندئذ ترك البئر متوقف لفترة زمنية (12 - 24 ساعة) لإمكان ادمصاص المثبط في صخر التربة. معدة البئر المعرضة تتكون عليها طبقة (Fimed) مع التحرك إلى أسفل للمحلول عالي التركيز. عند عودة البئر للإنتاج فإن المثبط ينسحب من التربة إلى السائل المنتج ويكون طبقة المثبط على المواسير والمعدات الأخرى تحت السطح. تركيز المثبط والمحلول يتم اختيارهم على أساس التأثير وبواسطة الاختبارات الأولية لخلط السائل لتأكيد أن المستحلبات الثابتة لا تتكون عند خلط المثبط المخفف مع مياه الإنتاج.

بعض العاملين يصمموا المعالجة بالحشر بواسطة اختيارات القلب أو اللب (Core tests) التي تحدد حجم الصخر اللازم لادمصاص حجم معلوم من المثبط. يؤخذ حجم المثبط ليكون الكمية التي توفر 15 - 25 ملجرام/لتر للسائل المنتج خلال 3 - 9 أشهر زائد التجاوز للادمصاص العكسي. الطريقة العادية هي ببساطة حقن 0.2 متر مكعب (برميل واحد) من المثبط المشتري للتربة حتى سمك 30 متر وكميات أكبر نسبياً للمناطق الأكثر سمكاً. يتم تخفيف المثبط المشتري إلى 5 - 10 % تركيز بالنسبة للحجم بواسطة خام أو زيت الديزل قبل الحقن وهذه الكتلة (Slug) يتم إزاحتها (دفعها) بالزيت المحتوى على 0.5% مثبط. إضافة مزيل للمستحلب إلى الزيت الذي تم دفعه يعتبر أداء جيد.

حجم الدفع الزائد (Over flush) الموصى به هو نصف حجم كتلة المثبط الذي يتم حقنه. زيادة الدفع الزائد تزيد من فقد الادمصاص العكسي في التربة. الحشر التالي بأحجام مماثلة عادة يعطى عمر أطول عن الأول، بسبب الكفاية لطاقة التربة على الادمصاص.

معالجة إزاحة المواسير مفضلة بالمثل عن عملية الحشر باستثناء أن 5 - 10% بالحجم من محلول المثبط هو ببساطة يتم إزاحته نحو القاع ولا يتم حشره إلى الخارج في تكوينات التربة. هذه الطريقة أعطت نتائج جيدة في إنتاج الغاز الجاف نسبياً، وعندما يكون عمر طبقة المثبط سنة أشهر أو أكثر.

آبار الغاز ذات المواسير الواحدة، المنتجة لا يقل عن 5000 رطل/البوصة المربعة للضغط وعند درجة حرارة 120°م يمكن معالجتها بطريقة الدفعة بكتلة من المثبط 5 - 10% في الزيت في المواسير وتركها تسقط. حجم الكتلة يكون 10 - 20% من الحجم الكلى للمواسير. معدل السقوط يتغير طبقاً للزوجة المثبط ويتم تبطينه بواسطة عوائق أو أى اختناقات أخرى. معدل السقوط المناسب هو 250 متر في الساعة للآبار العميقة. في الآبار ذات الضغط العالي ودرجة الحرارة العالية، أحياناً الكتلة للمثبط لا تسقط لأن الزيت الحامل قابل للإذابة في الغاز في المواسير ويعلق عند القمة مثل المكبس. في هذه الحالة الإزاحة المنتظمة للمواسير التى نوقشت يتم استخدامها.

الآبار بعازلة لإنتاج (رازمة Packer) يمكن كذلك معالجتها بإزاحة القيسون (Casing displacement) أو بطريقة التغذية الحلقية (Annular feed Method). محبس حقن يعمل بالضغط يوضع في عامود المواسير فوق عازلة الإنتاج مباشرة ليسمح بتدفق محلول المثبط إلى المواسير من الفراغ الحلقى للقيسون. القيسون يظل ممثلي بمحلول المثبط في جميع الأوقات، عادة 5 - 10% بالنسبة للحجم في الزيت. يتم عمل معالجة مرحلية من أن إلى آخر بواسطة طلبية سطحية التى تدفع حجم من المثبط إلى المواسير. المعالجة المستمرة بواسطة مثبط مذاب في الماء في محلول الماء يمكن كذلك استخدامها. تشتت المثبطات في الماء لا يتم تشتتها واستخدامها نظراً لأنها ليست ثابتة بما فيه الكفاية. المشاكل الرئيسية بهذه الطريقة هي (1) الذى يتم معالجته هو فقط المواسير فوق محبس الحقن (2) عادة يحدث انسداد للمحسب برواسب قشرية من القيسون ومن الرواسب التى يحملها محلول المثبط. النظافة الجيدة للقيسون قبل البدء وترشيع محلول المثبط تساعد في تجنب انسدادات المحبس.

البديل لطريقة إزاحة القيسون والتى لا تستخدم المحبس الجانبي. حيث يتم ببساطة تخريم المواسير بعدة تقوي فوق الرازمة (عازلة الإنتاج) مباشرة بما يسمح بدخول محلول المثبط من الفراغ الحلقى للقيسون. يتم ملئ الفراغ الحلقى للقيسون بمحلول

المثبط إلى مستوى كافٍ ليعادل الضغط للثقب السفلى في المواسير. المعالجة تتم باستمرار (بعد عمل الطبقة الأولية الكثيفة) بضخ محلول مثبط إضافي في القيسون من قمة البئر.

3- آبار رفع الغاز : Gas – Lifted wells

وهذه لها مشاكلها الخاصة. فرفع الغاز هو أحد العمليات الإنتاجية حيث يمكن أن يكون الأكسجين السبب في التآكل تحت السطح بالإضافة إلى H_2S , CO_2 تلوث الغاز المرفوع بالأكسجين أحدث تلف سريع لخطوط الغاز وانسداد لمحابس الرفع. أفضل علاج هو بإبعاد الهواء كلية عن الغاز المرفوع.

حتى في حالة عدم وجود أكسجين، فإن دخول الغاز إلى تدفقات الإنتاج ينشط التآكل ويعمل على خفض عمر طبقة المثبط وذلك من خلال ما يسببه من اضطراب (Turbulence). المحاولات للمعالجة بحقن مثبط مركز (كما يتم شراؤه) في خطوط الغاز عند السطح باءت بالفشل بسبب تبخر المذيب وتكون الحمأة (Sludging). يمكن خفض هذا بتخفيف المثبط بالزيت إلى تركيز لا يزيد عن 10% بالنسبة للحجم بعض العمال يستخدم فتحة ضيقة للبقى لحقن المثبط في خط الغاز للحصول على توزيع أفضل. يتم ضبط حجم المعالجة بالمثبط لتوفير من 15 - 25 ملجرام/لتر من المثبط الذي يتم شراؤه في إجمالي السائل المنتج.

نظراً لأن معالجة غاز الرفع تحمي فقط من أعلا محبس التشغيل ولأعلى، فإنه تتم الحماية التكميلية للمعدة السفلى وذلك بالحشر من أن لآخر في التربة.

الحماية بالمثبط للآبار العميقة الساخنة :

Inhibitor protection of deep hot wells:

هذه خاصية إنتاج الغاز من تكوينات التربة على عمق يزيد عن 4000 متر. درجة حرارة قاع الثقب تتراوح ما بين 150°م وأعلى، وعادة يحتوى الغاز على من 5 إلى 20% من جزيئات CO_2 ومن القليل جداً إلى حوالي 35% من جزيئات H_2S . الضغط يمكن أن يتراوح ما بين 5000 رطل/البوصة المربعة (35 Mpa) إلى 25000 رطل/البوصة المربعة (172 Mpa). الإنتاج الأولى للمياه يمكن أن يكون صفر ولكن في معظم الحالات يزداد بكميات كبيرة.

عندما تكون درجة حرارة البئر المتدفق أكبر من 150°م، فإن استخدام البطانة الداخلية للمواسير كطبقة تغطية يعتبر مخاطرة ولذلك فإنه عادة يتم الاعتماد على استخدام المثبطات الكيماوية للحماية. كذلك تستخدم المواسير ذات نوعية خاصة من السبائك.

أ- مشاكل المثبط : Inhibition problems

تمت محاولات لمعالجة آبار إنتاج الغاز العميقة الساخنة الحامضية (المحتوية على H_2S) بالتدوير المستمر للمثبطات الكيماوية (فى زيت حامل ثقيل) أسفل القيسون عندما لا يكون هناك عازل الإنتاج (Packer) فى الفراغ المحيطى للقيسون. ولكن لسوء الحظ، الغاز المنتج يكون عادة تحت التشبع عند درجة حرارة وضغط البئر بالهيدروكربونات الأثقل من البروبين (C_3). نتيجة لذلك الزيت الحامل للمثبط يصبح مذاباً (أى يصبح مجال واحد) مع غاز الإنتاج ويتبخر تاركاً رواسب ثقيلة من الحمأة.

مشكلة تبخر المثبط يمكن التغلب عليها بالتخفيف بالزيت مع استمرار الحقن بحجم كبير كافى من المحلول لتشبع تدفقات الغاز المنتج بالهيدروكربونات الثقيلة.

درجة دون التشبع وبالتالي كمية الزيت المطلوبة لاستمرار المثبط فى الحالة السائلة تعتمد على :

- حجم ومكونات الغاز.
- درجة الحرارة والضغط.
- مكونات الزيت الحامل.

يجب عمل تحاليل تفصيلية للغاز وحسابات (PVT) لحالات كل بئر لتعيين ما إذا كانت معالجة المثبط باستخدام الحامل من الزيت مجدية من عدمه. بعض الآبار يتم معالجتها باستخدام حتى 48 متر مكعب من محلول المثبط بتركيز 1-2 % كل يوم. خواص الزيت الحامل والحجم يتم تحديده باختبارات (PVT) بحيث يترك مذيب الزيت الكافى ليصل إلى قمة البئر فى الشكل السائل. الزيوت ذات مجال غليان حتى 210°م مع نقطة استعادة 70% عند 480°م تم استخدامها. تم استعادة الزيت وتدويره - غالباً يستخدم زيت الديزل ولا يتم استعادته لإعادة التدوير.

كذلك تم استخدام المحاليل المائية للمثبطات باستمرار عند درجة حرارة أعلا من 160°م، فإن كثيراً من المثبطات المذابة فى الماء أثبتت أنها غير مؤثرة. ولكن،

المنتجات الجديدة التي تم تطويرها بواسطة الصناعات الكيماوية أصبحت أكثر تأثيراً كمادة مذابة في الماء (أو منتشرة في الماء باستمرار). هذه الصفة المميزة تعود أساساً إلى حقيقة أن الماء يظل في الحالة السائلة عند درجة حرارة البئر المرتفعة والضغط المرتفع ولا يتبخر كما يحدث عادة للمواد الزيتية الحاملة.

ب- تقنيات أخرى لاستخدام المثبط للأبار العميقة :

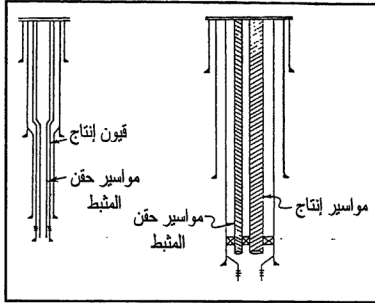
المعالجة بحشر التربة للمناطق العميقة الساخنة لا تستخدم عموماً للآتى :
تكاليف المعالجة من أن إلى آخر.
الخوف من إتلاف تكوينات التربة.

عدم القدرة على التحكم نحو تركيز عودة المثبط.

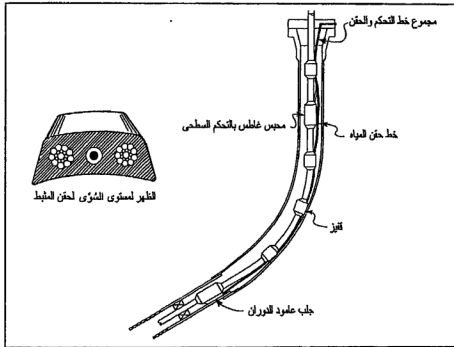
التقنية المتقدمة للاستخدام هي باستخدام مواسير حقن خاصة لحمل محلول المثبط مباشرة إلى قاع البئر. الشكل (1/31) يوضح نظامين للمواسير التي استخدمت لهذا الغرض. وهذه ببساطة خطوط مواسير متحدة المركز، أحد هذه المواسير لمحلول المثبط والآخر للإنتاج. هذا النظام للمواسير المزدوجة مفضل.

المخطط البديل الذي أصبح الأفضل هو استخدام خطوط حقن المثبط ذات القطر الصغير. وهذه تشبه خطوط التحكم الهيدروليكية تحت السطح الشكل (1/32) يوضح أحد الأنواع. مادة التغطية المطاطية ذات الأساس من النيتريل (Nitrile Rubber - Base) يمكن استخدامها حتى 3°م طبقاً لطبيعة سائل التكلمة المتروك في القيسون.

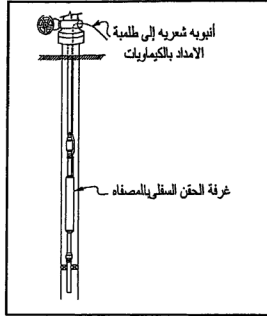
نوع آخر يستخدم خط أنبوبي يعمل بالخاصية الشعرية (Capillary line) غير مغطى بطبقة تغطية من الصلب المقاوم (316L) موضح في الشكل (1/33). سمك الجدار للخط الأنبوبي 0.5 ملليمتر والقطر الداخلي 1.4 ملليمتر. طاقة التدفق 19 لتر/اليوم عند (83Mpa) ولزوجية (6Cp) للسائل. وهذا النظام حقق نتائج ممتازة.



شكل (1/31) نوعين من أعمدة الأعمال للحقن بالمثبط للآبار العميقة الساخنة



شكل (1/32) مقطع ومكونات خط التدفق



شكل (1/33) أنبوبة شعريه سفلية
قطر خارجى "0.094 قطر داخلى 0.054 بوصة

حماية معدات الإنتاج السطحية :

المتببط المحلول من معالجة آبار الإنتاج عادى يعتمد عليه فى حماية خطوط مواسير التدفق ومعدات الفصل للمجالات (أجهزة فصل الغاز، التخلص من الماء الحر، أجهزة معالجة المستحلب، .. الخ).

تستخدم معالجة إضافية بالمتببط عند السطح عند خطوط الغاز بالضغط المرتفع الحاملة لـ (H₂S) (Sour lines). الحاجة لمعالجة إضافية لتكثيف المتببط المحمول من الآبار المعالجة عادة تنتج من تبريد الغاز والتكثيف التالى للماء. التآكل يمكن أن يكون حاداً وبالتحديد عندما يكون ميل خط تدفق الغاز لأعلى والسرعة البطيئة تسمح لمياه القاع بالتحرك إلى أعلا الانحناء مع تكرار التدفق إلى أسفل. معدلات التآكل عند هذه النقاط يتم رصدها باستمرار باستخدام جهاز القياس للسلك بالموجات فوق الصوتية.

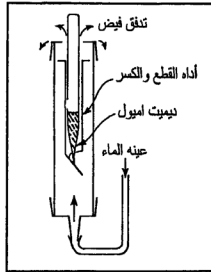
خزانات التجميع (Holding tanks) والأوعية المشابهة يتم تغطيتها عند القاع ولمسافة أعلا الأجناب حيث تتجمع المياه. عادة تستخدم الحماية الكاثودية بأنودات التيار المستمر لحماية السخان (Heater) وأجهزة المعالجة (Treaters).

البطانة الداخلية لخطوط مواسير التدفقات مثل الأيوكسيات ذات الانصهار والالتصاق (Fusion bonded) عادة تكون مكلفة، خاصة للمواسير رقيقة الجدار الحاملة لمنتجات عدوانية.

التلف الذى يحدث كثيراً فى خطوط التدفق يكون بسبب تركيز التآكل عند وصلات اللحام. حيث يلزم المعالجة الحرارية للحام للتخلص من الإجهادات وتحقيق التجانس للبناء الجبى للمعدن.

حماية نظم حقن المياه :

التآكل الحاد فى نظم حقن المياه غالباً يكون بسبب التلوث بالأكسجين المذاب. آثار قليلة من الأكسجين فى نظم تداول المياه الحامضية (Sour) المنتجة تكثف بشدة من العدوانية. ثانى أكسيد الكربون بمفرده عادة ليس مشكلة حادة بسبب انخفاض درجة الحرارة وانخفاض ضغط الغاز فى معظم نظم المياه. ولكن، إمداد المياه من الآبار العميقة بصاحبه أحياناً غاز غنى بثانى أكسيد الكربون الذى ينفصل عن المحلول مسبباً تآكل جبى على طول قمة خطوط التدفق.



شكل (1/34) قياس الأكسجين المذاب فى مجرى تدفق باستخدام امبول كيميائى

الأداء المثالى لتداول المياه المحتوية على H_2S , O_2 أو كليهما هو باستخدام المواسير البلاستيك أو المبطنة داخلياً بالبلاستيك أو بالمونة الأسمنتية. الفينولات المحمصة (على الساخن) والأيوكسيات بالالتصاق بالصهر ثبت نجاحها فى حماية مواسير الآبار وخطوط مواسير الحقن للمياه الحامضية المحتوية على (H_2S).

خزانات الصلب لحفظ وتجميع المياه المحتوية على H_2S المنتجة عادة يتم تبطينها داخليا بالبولى ايستر أو الأيبوكسى أو يتم حمايتها كاثوديا. فى جميع الحالات، حيث يوجد H_2S ، يتم إعداد الخزانات بالسوائل المانعة لوصول الهواء. أفضل طريقة مؤثرة لذلك هى بعلق فراغ البخار للخزان بغاز خالى من الهواء تحت ضغط موجب فى جميع الأوقات. الإمداد بالغاز يجب أن يكون كافيا للمحافظة على الضغط المطلوب عند انخفاض منسوب السائل فى الخزان. الزيت العادى ليس مناسب كمانع ضد تسرب الهواء.

إمدادات المياه للحقن (Water flood) من المصادر السطحية أو من الآبار الضحلة عادة تحتوى على أكسجين مذاب الذى يجب إزالته. فى المياه المتعادلة ذات الملوحة المنخفضة/ تكون المعدلات الكلية للتآكل هى تقريبا تتناسب مع المحتوى من الأكسجين المذاب. ولكن، أى تركيز أقل من 0.05 ملجرام/لتر يمكن أن يسبب التآكل الثقيب وكذلك يعمل على نشاط ونمو البكتريا. ولذلك، فإن أفضل طريقة للحد من التآكل هى الإزالة الكلية للهواء. إما بطريقة التفريغ أو باستخدام أبراج الكسح والغسيل لإزالة الأكسجين (Stripping towers) المصممة جيدا حيث يمكن خفض المحتوى من الأكسجين إلى حوالى 0.1 ملجرام/لتر.

الأكسجين المذاب المتبقى، الغير مزال بأبراج الكسح يتم خفضه إلى الصفر بالمعالجة بالكيماويات المزيله للأكسجين. وهذا يوصى به خاصة فى العمليات البحرية عند استخدام مياه البحر للطفو (Flooding) وحيث إمدادات المياه الخالية من الهواء يتم خلطها مع مياه الإنتاج المحتوية على H_2S قبل الحقن.

نظم التداول للمياه الخالية من الهواء المحتوية على H_2S (Sour) يمكن تثبيطها بالمثبطات العضوية المذابة فى الماء أو التى تشتت فى الماء.

المياه المهواة خاصة فى حالة وجود H_2S ، يصعب تثبيطها، ولكن الجرعات عالية للتركيز من أن إلى آخر من المثبطات العضوية يمكن أن تقلل من العدوانية ولكن هذه الطريقة لا تستخدم عادة.

مياه الحقن التى تم إزالة الهواء منها، مثل مياه البحر، التى تحتوى على الكبريتات المذابة (SO_4^{--}) تتسبب نمو وتكاثر البكتريا المختزلة للكبريتات. هذه البكتريا تعمل على اختزال الكبريتات وتحولها إلى H_2S . رغم أن بكتريا اختزال الكبريتات مصنفة على أنها بكتريا لا هوائية (حيث تتسبب فقط فى حالة عدم توفر الأكسجين)، إلا إنها

تسبب مشاكل عند وجود آثار قليلة من الأكسجين، حتى بطريقة متقطعة. السبب في هذا هو أن البكتريا المختزلة للكبريتات تجد مجال بيئي مناسب على أسطح الصلب أسفل التراكبات من الأوساخ العضوية للاهوائية (Anaerobic slimes). ناتج نشاط هذه البكتريا من H_2S يسبب كلا من التآكل التقني والتآكل العام. المعالجة بالمبيدات الحيوية (Biocides) يعتبر حل مثالي وذلك عند إثبات نشاط البكتريا (الفصل 3 ، بند 2). النظافة من أن إلى آخر لخط المواسير بالكاشطات تفيد كثيراً في التخلص من هذه التراكبات العضوية والأجسام الصلبة المرسبة والتي تنشيط التآكل الموضعي.

المعدات الإضافية مثل الطلمبات والمحابس في نظم المياه العدوانية تصنع من مواد مقاومة مثل الصلب المقاوم (316)، ومن (Inconels)، ومن (Monel k500). المومنيوم برونز الدرجة D وكذلك النيكل المومنيوم برونز لهم استخدامات شائعة في طلمبات المياه. محابس السكينة من الألومنيوم برونز المغطى بالسيسيراميك تكون مناسبة.

رصد التآكل في نظم حقن المياه :

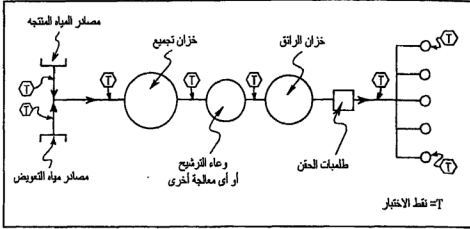
1- الاختبارات الكيماوية :

لكل تدفقات المياه وخط المياه يتم علم تحليل كامل كيماوى معملى للأملاح وكذلك للحديد، H_2S ، O_2 لتعيين محتوى المياه منها. يتم تكرار التحليل من أن إلى آخر بالنسبة لكل من H_2S ، O_2 أثناء عمر العملية. شنت الاختبار الميدانية لقياس كلا من الحديد المذاب ، H_2S ، O_2 متاحة. كذلك يمكن قياس الأكسجين المذاب بأجهزة قياس الأكسجين الميدانية مثل شنتطة (Chemet) الشكل (1/34) يوضح قياس الأكسجين المذاب في تدفقات المياه باستخدام أمبولات (Chemet)، حيث في هذا الاختبار لا يحدث تدخل من ملوحة المياه أو من H_2S .

2- اختبارات معدل التآكل :

يجب عمل برنامج رصد للتآكل عند بدء عمليات الحقن (خاصة في نظم الغمر بالمياه Water floods ذات العمر الطويل). يكون من المهم قياس معدل التآكل عند نقط اختبار يتم اختبارها وذلك لمعرفة التغيرات التي تحدث مع مرور الوقت. نقط الاختبار التي يوصى بها موضحة في الشكل (1/35). اختبارات معدل التآكل زائد تركيز O_2 أو H_2S يتم عملها دورياً عند هذه الأماكن لتوفير البيانات عن الشكل العام للتآكل

باستمرار للنظام. كذلك يتم تجميع عينات دورية لعد البكتيريا عند نفس النقط. يفضل عمل اختبارات العينات (Coupon tests) للمراجعة وذلك عند استخدام مقياس الاختبار الإلكتروني.



شكل (1/35) نقط الاختبار المطلوبه في نظام الحقن

عمليات لداهل الغاز : Gas processing Equipment

في عمليات التداول الحقلية للغاز، تتأثر شدة التآكل بنفس العوامل التي سبق مناقشتها، مثل الضغط الجزئي لـ CO_2 ، وجود H_2S ، درجة الحرارة، خواص المعدن، البرى بالمواد الصلبة. في نظم الضغط، يتكون الماء السائل ويزداد معدل التآكل عند نقط تصادم المياه كما في حالة مواسير الصرف، ومعدات الكشط (Scrubblers) ثبت جدوى المثبطات في هذه الخدمة، خاصة المركبات الذي تذوب في الزيت/ تتشقق في الماء ولها مكون متطاير مثل داي إيثيل أمين $\text{NH}_4 - \text{Diethy amine}$ (C_2H_5)₂ يختلف عن Diethanol amine ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)₂ المستخدم في إزالة H_2S من الغاز). التعادل بالحقن بالأمونيا السائلة إلى رقم هيدروجيني (pH) 7 - 8 في مجال المياه المكشف مؤثر كذلك كطريقة تحكم.

المثبطات الزيتية الغير متطايرة يمكن أن تسبب ترسيبات عضوية (Fouling) لأجهزة تجفيف الغاز من الماء (Gas dehydrators)، خاصة نوع المجفف بحجز الحزنيات (Molecular sieve desiccants). ولكن تم عمل التحكم في التآكل في مدخل أجهزة فصل الغاز، المبادلات الحرارية، معدة تنشيط طبقة المجفف بحقن داي إيثيل أمين (C_2H_5)₂NH في تدفق الغاز. معدل حقن المثبط يتم التحكم فيه بواسطة رصد

معدل التآكل. معدل إضافة المثبط يكون عادة كافياً لزيادة الرقم الهيدروجيني للمجال المائي 6.5 - 7.

معدة إزالة المياه بالجليكول (Glycol Dehydration Equipment) يمكن أن تتآكل بشدة إذا أصبح محلول الجليكول حامضى وملوث بالأكسجين. الرقم الهيدروجيني للمحلول يجب أن يظل فى المجال ما بين 7.5 - 8.5. للتحكم فى الرقم الهيدروجيني باستخدام مادة التعادل من الأمين المتطاير (Volatile amine neutralizer) مثل المونو إيثانول أمين (Mono ethanol amine) أو المورفيلين يساعد فى إعاقلة التآكل فى المنشطات (Regenerator over head). يمكن خفض تآكل الأكسجين بإضافة 0.5% بالوزن من مثبط صوديوم ميتابولى فوسفيت إلى الجليكول.

يوجد العديد من طرق إزالة الغاز الحامضى (H_2S , CO_2) كل منها له خواصه. الخطوط العامة الآتية يجب مراعاتها.

1. تجنب التلوث بالأكسجين.
2. حافظ على سرعات السائل ودرجة الحرارة إلى أقل ما يمكن.
3. كل الصلب والمواد يجب أن تكون مقاومة للتشقق الكبريتى بفعل الإجهاد والتآكل.
4. استخدام الترشيح لخفض تركيز الأجسام المسببة للبرى فى نظم إزالة الحموضة (Sweetening systems) باستخدام المونوإيثانول أمين أو الداى إيثيل أمين يجب ألا يزيد التحميل عن 0.3 إلى 0.4 جزئ من الغاز الحامضى/ الجزئى من الأمين. عموماً الداى إيثيل أمين أكثر ثباتاً وأقل احتمالاً ليسبب التآكل مقارنة بالمونو إيثانول أمين.

عمليات الإنتاج بالحفر فى البحر :

Offshore drilling – production operations

الآبار البحرية ومعدات الإنتاج معرضين لنفس مشاكل التآكل التى سبق مناقشتها وأساساً يتم عمل الخطط المشابهة. الفرق الهام هو الناحية الاقتصادية. إصلاح التلطف فى المنشأ البحرى مكلف كثيراً. بالإضافة إلى أن الآبار البحرية هى عناصر إنتاج الحجم الكبير وعادة يكون التآكل بالبرى حاد (الذى يكون بسبب كلا من عدوانية السائل والمواد الصلبة المحتجزة). تقنيات إضافية خاصة متضمنة تثبيت رمل التربة واستخدام المصافى والظهير الزلطى (Gravel pack) يتم استخدامها لخفض البرى

بالمواد الصلبة في الآبار وخطوط المواسير السطحية. خطوط التدفق يتم تصميمها لتجنب إحناءات نصف القطر الصغير وكذلك عمل برنامج لرصد الفقد في المعدن. كذلك يتم اختيار مادة الصنع لمواسير البئر من سبائك خاصة (الفصل 7).

حماية منشآت الرصيف البحري من التآكل بفعل البيئة البحرية تتم أساساً بعمل طبقات الحماية (الفصل 5) والحماية الكاثودية (فصل 4). في المساعدة في تخطيط نموذج لبرنامج الحماية، فإن ظروف التعرض على المنشآت البحرية تقسم إلى خمسة مناطق هي: (1) الهوائية (2) الطرشرة (3) منطقة المد والجزر (4) المنطقة المغمورة (5) منطقة الطمي.

كلا من المنطقة الجوية ومنطقة الطرشرة يتم تغطيتها، وتستخدم الحماية الكاثودية لمنطقة المد والجزر وما تحتها. الجمع بين التغطية والحماية الكاثودية على المساحات المغمورة يتم اختبارها مع تحقيق نتائج جيدة.

1- التغطية (Coatings)

لتغطية مجموعة التعرض الجوى فإن نظام التغطية المستخدم عادة يتكون من طبقة بطانة غنية بالزنك يتم استخدامها على السطح القريب من حالة البياض للمعدن الذى تم إعداده وتنظيفه بالترميل. ثم طبقة أو طبقتين أو أكثر من إيبوكسى البولى أميد، الفينيل أو الأكليريك. يستخدم طبقة تغطية إضافية (Over coat) من البولى يورثين فوق طبقة التغطية السميكة من الأيبوكسى وذلك لزيادة الحماية، خاصة على الأسطح المعرضة لبعض من البرى.

التغطية لمناطق الطرشرة (splash zones).

أ- الأيبوكسيات المسلحة بالشميرات الزجاجية، وذلك في طبقتين على المعدن المعد الأبيض النظيف إلى سمك طبقة جافة 0.6 - 0.8 ملمتر. درجة حرارة الاستخدام للتغطية تكون + 5°م أو أعلا من ذلك لسرعة الشك والتجمد لمادة التغطية.

ب- كذلك يستخدم البولى إيستر المسلح بالصوف الزجاجى لما له من قوة التصاق جيدة على السطح المعدنى النظيف الأبيض الذى تم إعداده بالرماله ولكنه أكثر هشاشة من الأيبوكسى، حيث يميل إلى التشقق في حالة التلى. ويحتاج إلى درجة

حرارة للطلاء من 10°م وأعلى. الصيانة الحقلية مجدية ومقاومة الصدمة والبرى عالية جداً. كذلك تصنف مقاومة البولى ايستر للحماية الكاثودية بأنها جيدة.

التغطية الموصى بها بطبقتين من التغطية من 0.5 ملليمتر إلى 6.4 ملليمتر.
ج- الأيوكسى المسلح بالسليكا. يستخدم على السطح اللامع النظيف السابق إعداده بسبك حتى 6.4 ملليمتر، مقاومة الصدمة عالية، ولكن قوة الالتصاق أقل من تلك للبولى ايستر.

يوجد كثيراً من نظم منطقة الطرشرة والسابق ذكره هى أمثلة فقط.
الخبرة بالتغطية بالكولتار أيبوكسى فى منطقة الطرشرة أظهرت نتائج مختلطة. حيث أظهرت القبول العام فى الجو الدافئ كما فى حالة الشرق الأوسط ولكن حدثت تلفيات كثيرة فى مناطق بحر الشمال. الكولتار أيبوكسى أعطى نتائج جيدة على الأجزاء المغمورة كلية من مواسير الدفع بعد تنفيذ التغطية فى الجو الدافئ على السطح اللامع الذى تم إعداده ونظافته.

مواد تغطية أخرى لمواسير الدفع تشمل مطاط النيوبرين (Neoprene) سمك 1.1 - 1.3 ملليمتر فى منطقة الطرشرة، كذلك استخدمت أكمام التغطية من البولى إيثيلين فوق طبقة المطاط وذلك مع استخدام مادة اللصق من مطاط البيوتيل (Butyl rubber). كذلك استخدمت شرائط اللصق من الأسفلت على الساخن للوصلات الحقلية.

2- الحماية الكاثودية : (Cathodic protection)

معظم الأرصفة البحرية الثابتة تم حمايتها أسفل خط المياه بأنودات سبيكة الألومنيوم الضحية. يستخدم سبائك الألومنيوم خاصة تحتوى على الزنك والأنديام (Indium) لتوفير خرج تيار عالى وطول مدة الخدمة.

نظام التغذية بالتيار الثابت يستخدم على بعض الإنشاءات حيث تكون متطلبات التيار مرتفعة وفى المياه العميقة حيث الوزن الإجمالى للأنود الجلفنى يشكل خطورة. مادة الأنود المفضلة فى حالة التغذية بالتيار المستمر هى التيتانيوم أو من سبيكة خاملة المغلفة بطبقة من الألومنيوم.

. البيانات المناسبة عموماً والمقبولة للحماية هى أن كل الأسطح المغمورة فى الماء تشكل جهد ما بين المنشأ وماء البحر لا يقل عن -0.8 فولت (- 800 مليفولت) مقابل قطب الفضة/كلوريد الفضة القياسى. الجهود أعلا من حوالى -1.1 فولت يتم عموماً

تجنبها لخفض مخاطر تفكك الطلاء الخارجى بفعل الحماية الكاثودية وكذلك احتمال القصف الهيدروجينية للصلب عالى القوة.

تاريخياً، نظم الحماية الكاثودية للنظم البحرية تم تصميمها لتوفير متوسط متجانس من كثافة التيار (المليامبير على وحدة المساحة) لكل أجزاء المنشأ - تصمم كثافة التيار المستخدم لتكون مرتفعة بما يكفى لاستمرار جهد الحماية عند - 0,8 فولت مقابل قطب الفضة/كلوريد الفضة (Ag/Ag Cl). تم معرفة أن أقصى كثافة تيار تتغير كثيراً من مكان لآخر وكذلك من القمة إلى القاع على المنشأ الواحد بسبب الاختلاف فى بيئة التعرض والتي تشمل سرعة مياه البحر، المحتوى من الأكسجين، درجة الحرارة، الترسبات على سطح المعدن مثل الصدأ والرواسب الكلية. الشكل الأخير هو نتيجة الحماية الكاثودية. ملوحة مياه البحر تكون متجانسة ولكن يمكن أن يكون ذلك متغير آخر للمنشآت القريبة من الشاطئ.

لقد وجد أن أفضل حماية وكفاءة للحماية الكاثودية يتم تحقيقها عند وصول كثافة التيار المناسبة إلى كل المعدن الغير مغطى وذلك لاستمرار بناء طبقة رقيقة وكثيفة متجانسة من الترسبات الكلية الكاثودية. كثافة التيار الملاحظة اللازمة تتراوح من الصيف المنخفض لـ 62 مليامبير/ المتر المربع إلى الشتاء مرتفعاً إلى 340 ملي أمبير/ المتر المربع. بناءً على بيانات الاختبار، بدأ أن كثافة التيار الأولية من 160 مليامبير/ المتر المربع أنها مناسبة عند الأعماق المتوسطة فى الظروف المتوسطة. الجزء من الرصيف بالنسبة لأغطية الأرجل والحوائط الساندة (Support piling) عند أسفل خط الطمي يتم عادة حمايته بنظام الحماية الكاثودية المستخدم للأجزاء المغمورة. هذه المساحات يجب أن تراعى عند حساب إجمالي المساحة المغمورة المطلوب حمايتها، وخاصة فى الأماكن حيث حركة المياه يمكن أن تسبب الإزاحة لأرضية البحر والتحرك أثناء العواصف.

الفصل التاسع

التحكم فى التآكل فى مشروعات زيادة الإنتاج

Corrosion Control In Enhanced Recovery Projects

ثانى أكسيد الكربون (CO_2) لنظم زيادة الإنتاج :

العمليات المستخدمة لحقن ثانى أكسيد الكربون لزيادة إنتاج البترول زاد عددها فى جميع العالم وذلك منذ عام 1972. رغم الأبحاث الكثيرة والاختبارات الحقلية للمواد المقاومة للتآكل مازال مستمراً، إلا أنه تم توفير المعلومات الكافية للخطوط الإرشادية للحماية من التآكل. تم اقتراح ومحاولة العديد من الخطط لاستخدام ثانى أكسيد الكربون لزيادة أقصى استعادة لزيت البترول. عموماً تتوقف خطط الاستعادة على لزوجة زيت الخزان الجوفى بفعل الإذابة لغاز CO_2 والإزاحة للزيت بالسائل الغنى بـ CO_2 . فى أحد العمليات المحببة يتم أولاً استبدال حقن غاز CO_2 بحقن الماء لتحسين كفاءة الدفع (Sweep) (عملية تبادل الماء الغاز) يليها الماء العادى أو الماء المكرين كسائل للدفع.

يتم الحصول على غاز CO_2 من محطات تصنيع الغاز ومن الآبار المنتجة لثانى أكسيد الكربون على النقاء. يتم ضغط غاز CO_2 إلى الحالة فوق الحرجة، حوالى 2177 رطل/البوصة المربعة (15Mpa) قبل دفعه فى خطوط مواسير التوزيع وبالتالي إلى آبار الحقن المنفردة.

1- شدة العدوانية وآليات التآكل :

تم فى القسم (1) بند (1) مناقشة العدوانية المتوسطة نسبياً لـ CO_2 (فى الماء) على الصلب الكربونى عند تركيزات منخفضة لـ CO_2 وعند درجات الحرارة المنخفضة. ولكن التآكل بفعل CO_2 يمكن أن يكون شديداً عند الضغط الجزئى العالى وعند درجات الحرارة العالية. التآكل يمكن أن يكون موضعى فى شكل ثقوب عميقة، ولكن أحياناً تنمو الثقوب معاً لتكون مساحة فجوية كبيرة. عند درجات حرارة أعلا من 60°م أحياناً بعض من نواتج التآكل من كربونات الحديد تغطى مساحات من المعدن بينما مساحات مجاورة تتآكل بشدة، تاركة جزء من المعدن.

معدلات التآكل في المجال من 3 - 6 ملليمتر في العام لوحظت في الأماكن ذات التآكل النشط في كل من المعمل وفي الظروف الحقلية.

الحقيقة التي يصعب فهمها هي أن حامض الكربونك الذي هو CO_2 , H_2O يمكن أن يكون أشد عدوانية أكثر من الحامض القوي مثل حامض الهيدروكلوريك عند نفس الدرجة والمستوى من الرقم الهيدروجيني (pH). التآكل المنتج لتصادع الهيدروجين يمكن أن يحدث عند رقم هيدروجيني (6) مع ثاني أكسيد الكربون، بينما يكون المطلوب رقم هيدروجيني (4) لتصادع الهيدروجين مع حامض الهيدروكلوريك شديد التآكل. اقترحت الدراسات فقط أن جزء حامض الكربونك (H_2CO_3) يتم اختزاله كهروكيميائياً مباشرة عند الكاثود بدون أن يحدث له تأين أولاً.



CO_2 المذاب في الماء الملتصق مع غاز CO_2 النقي يوجد في المحلول أساساً في شكل جزئ CO_2 أو ثاني أكسيد الكربون المائي ($\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). عدم الاستقطاب السريع المباشر بالاختزال المباشر لأيونات الهيدروجين (H^+) يمكن أن يكون السبب الرئيسي لماذا التركيزات العالية من CO_2 تكون شديدة العدوانية.

2- طرق التحكم في التآكل في بيئة CO_2 :

المناقشة التالية هي من دافع خبرة المؤلف، ومشاركة العديد من الباحثين وموردى المعدات والكيمويات.

أ- آبار الإمداد بغاز CO_2 :

هي عبارة عن مواسير مع مواسير القيسون عازلة الإنتاج (packers). المواسير هي من (J. 55) مبطنة من الداخل بطبقة من الأيبوكسي المعالج بالفينولات بسمك 6 - 8 ملليمتر فوق طبقة بطانة من الفينوليك.

سوائل عازلة الإنتاج تتكون مياه مالحة معالجة بمادة سائلة من السلفيت الذي يزيل الأكسجين (200 جزء في المليون) ومثبط مذاب في الماء (500 جزء في المليون).

ب- رؤوس الآبار لإمداد غاز CO_2 : CO_2 gas supply well heads

رؤوس الآبار غاز ثاني أكسيد الكربون المنتجة للقليل جداً من الماء تكون عادة من الصلب الكربوني المبطن من الداخل بالبلاستيك ، يفضل (4130 / 4140).

المحابس من الصلب مع البوابات من السيراميك (Ceramic gates) هى المستخدمة عادة. كل رؤوس الآبار من الصلب المقاوم (304 أو 316) استخدمت بنجاح حيث الغاز المنتج يحتوى على أكثر من 0.04 متر مكعب من الماء (1 جزء فى المليون) بكل 28 متر مكعب (مليون قدم مكعب). ولكن درجة حرارة رأس البئر يجب أن تكون أقل من 65°م لتجنب مخاطر التشقق بالإجهاد للصلب المقاوم للأوستينيت بفعل الكلوريدات فى مياه الإنتاج.

لا توجد إثباتات عن استخدام الصلب المقاوم الفيريت على الكروم فى تصنيع رؤوس الآبار. الصلب المقاوم المثبت (Stabilized) الفيريت 18 كروم - 2 موليدنيوم يمكن تصنيعه ولحامة وبيع فى مجال 18 كروم - 8 نيكل أو ستينيت 316 المقاوم وليست له حساسية ضد التشقق بالإجهاد والكلوريدات.

يتوفر خط كامل لمكونات رأس البئر بما فيها محابس السكنية، حاملات المواسير، والفلنجات والتي تكون محمية داخلياً بواسطة بطانة من سبيكة مقاومة للتآكل تم وضعها بعملية الضغط المتساوى من جميع الجهات على الساخن.

ج- خطوط جمع الغاز :

ثنائى أكسيد الكربون الرطب (المحتوى على الماء) المتجمع من آبار الإمداد، أو الغاز الغنى بـ CO_2 من إمكانيات الإنتاج، يتم تداوله فى خطوط تجميع من الصلب الكربونى والتي يمكن أن تكون إما موصلة بالقلوظه أو بالجلب أو بالحام.

خطوط الصلب العارية تتم حمايتها الداخلية بالمثبطات الكيميائية المثبطات المذابة فى الماء تكون مفضلة وخاصة عندما يكون هناك ماء كافى ليتراكم فى الأجزاء المنخفضة لخطوط التدفق. عند وجود H_2S كذلك فى الغاز الرطب الغنى بـ CO_2 من أجهزة الفصل للإنتاج، يستخدم المثبطات المذابة فى الزيت/ وتشتت فى الماء مثل تلك المستخدمة عادة لمعالجة أسفل فتحة البئر لحماية خط التجميع. معدلات المعالجة بالمثبط يتم ضبطها لتوفير معدل منخفض للتآكل على الفقد فى الوزن لعينات الاختبار. يمكن كذلك حماية خطوط تجميع الغاز بالتبطين الداخلى للمواسير بالبلاستيك مثل (Baker BTS Plasticap 400 Or Tuposcope TK69) أو بالتبطين بالمونة الأسمنتية المقاومة للكبريتات الغنية بركام (Pozzolan).

الخطوط المدفونة تتم حمايتها الخارجية عادة بالتغطية بالكولتار، وحمايتها كاثودياً.

محابس الألومنيوم برونز الدرجة (9D) أو الصلب المقاوم 410 مثل (Cameron FL) تستخدم عند درجات حرارة أقل من 120°م. درجات حرارة أعلا ليست مفضلة في نظم التجميع.

د- محطات الضواغط :

حقق الصلب المقاوم (AISI 304L) مقاومة جيدة للتآكل للمواسير الرطبة لمحطة الضاغط، وأنابيب التبريد (Cooling coils). مواسير الضاغط والمبردات المرحلية (Interstage) المصنعة من الصلب الكربوني تم حمايتها كذلك بالحقن المستمر فوق التيار بالمتبطين المذابة في الزيت/ المشتتة في الماء. فقد المتبطن خلال صرف المياه كان مشكلة حيث استخدمت عدة نقاط لحقن المتبطن لتأكيد من كل الأسطح تم تغطيتها بطبقة من المتبطن. الزيادة في المتبطن المحمول يجب إزالتها قبل أجهزة التجفيف (Dehydrators) لمنع حدوث التراكمات والعفن العضوى (Fouling).

تتدفقات ثنائي أكسيد الكربون الرطب يجب أن تمر خلال مقطع المواسير للمبادلات الحرارية وليس خلال غلاف المبادل المصنع عادة من الصلب الكربوني.

أنابيب المبادل المصنوعة من الصلب المقاوم (316L) ثبت جدواها عند درجة حرارة أقل من 95°م. عند درجات الحرارة الأعلى وفي وجود الطلوريدات، H_2S يكون من المناسب استخدام سبائك الصلب المقاوم الفيريت مثل (E Brite 26-1) والتي تحتوى على 26 كروم، 1 موليدينوم، وكذلك يمكن استخدام (Air covacuum Metals). السطح الداخلى للمواسير يتم تغطيته بسبيكة ذات محتوى عالى من النيكل مثل (Inocel 625) وهذه ذات كفاءة جيدة.

هـ - خطوط مواسير CO_2 وخطوط التوزيع :

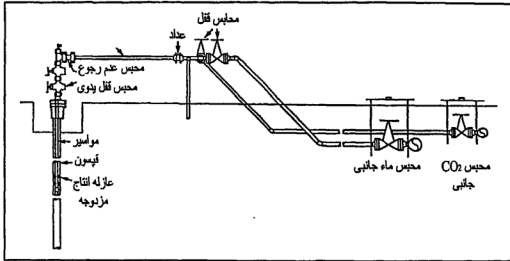
إزالة الرطوبة (Dehydration) هي الطريقة الأولى للحماية من التآكل لخطوط المواسير وخطوط التوزيع بين محطات الضواغط وآبار الحقن. يتم إزالة الرطوبة من ثنائي أكسيد الكربون عادة بين المراحل الثالثة والرابعة للضغط بالكسح بالتيار المعاكس (Counter current stripping) في أبراج إزالة الرطوبة باستخدام (TEG - Triethy lene glycol). المحتوى من الماء المتبقى يكون منخفضاً بما يكفى لعدم وجود مجال سائل الماء عند أدنى درجات الحرارة وأعلى ضغط يوجد فى نظم توزيع الغاز المضغوط (الأقصى 50 جزء فى المليون). الصلب المقاوم من النوع 304 يستخدم

عموماً للأجزاء الداخلية لأجهزة إزالة الرطوبة. كذلك يستخدم الصلب المقاوم الفيريت 18 كروم - 2 مولبدنوم.

و - رأس البئر لحقن CO_2 / الماء :

تنظيم آبار الحقن للحقن المتبادل لكل من ثانى أكسيد الكربون/ الماء موضح فى الشكل (1/36). فى تصميم آخر يتم التوصيل لكل من خطوط التدفقات لحقن ثانى أكسيد الكربون والماء لرأس البئر المنفصلين.

الأسلوب العادى حالياً هو بالعزل الكامل لخطوط تدفقات المياه القادمة بواسطة طبقة عميةاء أثناء فترات حقن ثانى أكسيد الكربون. وبهذا حقق التخلص من مشاكل التآكل الحادة الناتجة عن تسرب ثانى أكسيد الكربون خلال محابس الكورة أو محابس السكينة إلى خطوط المياه المقفلة. وبالمثل خط ثانى أكسيد الكربون يتم سدده (Blocked) أثناء دورة حقن الماء.



شكل (1/35) نموذج لبئر لحقن CO_2 / ماء

ز - نظم تجميع وحقن المياه :

يستخدم العديد من المواد فى خطوط تجميع المياه طبقاً للقطر والضغط، بما فيها البولى إيستر المسلح بالصوف الزجاجى أو الأيوكسى المسلح بالصوف الزجاجى وذلك لضغط حتى 2000 رطل/ البوصة المربعة (13.8Mpa). المواسير المبطننة بالأسمنت بقطر خارجى 7 - 36 سم تم استخدامها. البطانة الأسمنتية عبارة عن النوع

عالي الكثافة المقاوم للكبريتات مع البوزولانز (Pozzolns) الصناعي ولكن بدون رمل أو أي مادة ملئ خاملة. مادة التبطين يتم وضعها بالطرد المركزي للمواسير في مصنع التغطية.

المواصفات لوصف طرق لحام الوصلات الحقلية للمواسير المبطننة بالمونه الأسمنتية هي (APIRPIOE). كذلك البديل هو التوصيل بالجلب البلاستيك مع استخدام لحامات من حلقات المطاط. اللحام هو الطريقة المستخدمة عادة. ثبت العديد من التسربات في اللحامات الحقلية للوصلات عند استخدام جوانات الأسبستوس عند الوصلات لحماية البطانة الأسمنتية أثناء عملية اللحام. حالياً تستخدم مركبات خاصة بدلا من جوانات الأسبستوس حيث تستخدم مواد أسمنتية - Groutsuch ax X (Pandocompound). مواصفات APIRPIOE تسمح باستخدام إما الجوانات أو المونة الأسمنتية الخاصة عند وصلات اللحام.

خزانات جمع المياه (Holding tanks) يتم التبطين لسطحها الداخلي بمادة البلاستيك من الأيبوكسي المسلح بالصوف الزجاجي مع عمل طبقة من الغاز لمنع وصول الهواء.

ح - التآكل أسفل فتحة البئر في آبار الحقن :

بعض من التآكل الحاد جداً في مشروعات ثاني أكسيد الكربون (حتى 6 ملليمتر في العام) حدث على السطح الخارجي لمواسير الحقن وكذلك داخل القيسون. خطوط المواسير توضع على عازلة الإنتاج للقيسون (Casing packer)، والفراغ المحيطي يملأ بالمياه المالحة الخالية من الهواء والمعالجة بالمشبطات المذابة في الماء.

أثناء دورة حقن CO_2 ، حدث تسرب للغاز خلال وصلات المواسير ثم إلى أعلا خلال عوازل الإنتاج، مشبعاً بسائل عازل الإنتاج من المياه المالحة. تم التحكم في هذا التسرب خلال عوازل الإنتاج باستخدام مجموعة مزدوجة من عوازل الإنتاج المغطاة بالبلاستيك والمزودة بمادة لحام من المطاط الصناعي المقاوم لثاني أكسيد الكربون. كذلك فإن استخدام المزلقات الخاصة من مادة التيفلون خفضت أحياناً من تسربات الوصلة.

المواسير المبطننة من الداخل بالبلاستيك بطبقة بسبك 0.18 ملليمتر من الأيبوكسي المعالج بالمادة الفينولية فوق بطانة فينولية التصقت بطريقة جيدة. ولكن تآكل الجلب ورووس اللولب مع ما ترتب عليه من تسرب كان قد حدث. تم خفض

التآكل الداخلى لوصلات الجلب بالتغطية بطبقة تغطية من البولى إيثيلين سلفيد. البعض يستخدم طبقة أكثر سمكا (0.32 ملليمتر) للبطانة الداخلية للمواسير لخفض التلف من خط السلك والتلف الميكانيكى أثناء الاختبار. مثال لذلك الفيولات الأيوكسية بالصهر. زيادة عمر الخدمة بمنع حدوث الوصلات المعينة ثم يعمل برنامج الرفع والاختبار من أن إلى آخر لمواسير الحقن. طرق التفتيش شملت الملاحظة البصرية بعد نظافة الوصلات ورؤوس المسامير، قياس سمك الجدار بواسطة التقنيات الكهرومغناطيسية وال فوق الصوتية. مع خفض سمك الجدار إلى 30% أو أقل، ثم إعادة استخدام الوصلات وإعادة تغطيتها طبقاً للمطلوب قبل الاستخدام. استخدم التبططين بالمونة الأسمنتية المقاومة للكبريتات لمواسير الحقن فى آبار حقن CO_2 ، حيث تم معالجة سطح البطانة الأسمنتية لتوفير المقاومة ليس فقط ضد CO_2 ولكن ذلك ضد حامض التتمية المستخدم لمعالجة تكوينات التربة من الحجر الجيرى.

ط - آبار الإنتاج وخطوط التدفق :

اختراق ثانى أكسيد الكربون وزيادة نسبة الماء فى آبار الإنتاج يمكن أن يحدث خلال شهور قليلة بعد الحقن الأولى لتربة الدولوميت المتشققة. معدلات التآكل تزداد بسرعة من الضعف إلى أربع أضعاف على عينات الاختبار لرأس البئر ومعدات أسفل فتحة البئر وبالتالي يزداد معدل التلف فى الآبار مع القليل من المعالجة بالمثبط أو بدونها.

كثير من التلف للمواسير كان يعود إلى تآكل الدودة الحلقية عند نهايات الطرق (الشغل) الميكانيكى للوصلات. طبقاً للخبرة السابقة فى آبار تكثيف الغاز المنتجة للغاز الغنى بثانى أكسيد الكربون، تم التخلص من مشكلة تآكل الدودة الحلقية بالمعالجة الحرارية للتطبيع لطول الكلى للمواسير بعد الشغل الميكانيكى (Normalizing).

المعالجة العادية المرحلية أسفل الفراغ الحلقى للقيسون باستخدام طبقة من مثبط الأمين عادة تستمر فى آبار الضخ بالعمود. النتيجة النهائية كانت جيدة حتى فى حالة زيادة المحتوى من ثانى أكسيد الكربون فى الغاز المنتج إلى 15% أو أكثر وحيث تكون درجة حرارة قاع النقب منخفضة لحوالى 70°م. معدلات المعالجة تزداد من مرة واحدة من 7 - 10 أيام إلى 2 - 3 مرة كل أسبوع مع زيادة إنتاج CO_2 والماء.

أعمدة التلمبات المستخدمة لمعدن المونيل (Monel 400) للكباس والغلاف وكل الأجزاء المبتلة تم استخدامها بدون حدوث أى مشاكل.

التلف لجسم القضيب ثم خفضه بالتحويل إلى استخدام قضبان السحب (Sucker rods) من البلاستيك المسلح بالصوف الزجاجي وكذلك بتغطية قضبان الصلب بالبلازما بطبقة تغطية من الصلب المقاوم (316) والمغطاة بطبقة من الأيوكسى على الساخن.

عند استخدام قضبان البلاستيك المسلح بالصوف الزجاجي فإنه يستخدم فى الثالث السفلى لعمود القضيب سبيكة من الصلب المقاوم المغطاة أو المقاومة للتآكل وذلك لتحقيق الوزن (الثقل).

زيادة إنتاج المياه تضع زيادة الإجهاد على أعمدة الطلمبات وعادة يكون من الضروري إنشاء طلمبات غاطسة كهربية وذلك للاقتصاد عند تداول أحجام ضخمة من السوائل.

تلف الكابل الكهربى هو من المشاكل الرئيسية مع الطلمبة الكهربائية الغاطسة وذلك بسبب الانتفاخ و حدوث التسرب للغطاء الطافى بواسطة CO_2 ، الميثان. مواد التغليف المقاومة للغاز المغلفة فى تسليح معدنى رغم أنها مكلفة إلا أنها مدة استخدام كبيرة ما بين تغيرات الطلمبة.

تآكل محرك الطلمبة الغاطسة الكهربائية وكذلك الغلاف الخارجى للطلمبة أحدث مشاكل كثيرة. لم يثبت بنجاح استخدام المعالجة بحشر المثبط ذلك بسبب المعدل العالى لإنتاج السائل واستمرار المعالجة أسفل الطلمبة خلال مواسير شعرية، والذى يسبب مشاكل ميكانيكية بسبب محدودية المساحة الفراغية. الصلب المقاوم 304 ثبت جدواها لكل من المحرك وغلاف الطلمبة. الصلب المقاوم الفيريت 18 كورم - 2 موليبدنوم يعمل كذلك جيداً فى الآبار الساخنة أعلا من 100°م المنتجة لمياه مالحة عالية الكلوريدات.

خطوط التدفق الموجودة من الصلب العارى يتم حمايتها بزيادة معالجة المثبط أسفل آبار الإنتاج، على الأقل أثناء المرحلة الأولى لعمر مشروعات CO_2 . الاستبدال عادة يتم باستخدام ماسورة من الأيوكسى المسلح بالصوف الزجاجي وذلك للخدمة فى الضغط المرتفع. الحماية الخارجية لخطوط التدفق المدفونة تتم بالتغطية بالكولتار المغلف بطبقات من الصوف الزجاجي أو من الأسبستوس، والحماية الكاثودية.

ى - وحدات إزالة ثانى أكسيد الكربون : CO₂ Removal plants

يتم استخلاص ثانى أكسيد الكربون من الغاز المنتج لإعادة تدويره فى عمليات الحقن. تستخدم عمليات كلا من كربونات البوتاسيوم الساخنة، المونوإيثانول أمين (ATSACROC).

أغلفة إعادة الغليان لأجهزة كربونات البوتاسيوم الساخنة تنشأ من الصلب المقاوم 304L، 316L يستخدم فى استبدال المواسير، الصلب المقاوم الفيريت المحتوى مالا يقل عن 18% كروم، 1 - 8% موليدينوم يكون مناسباً كمادة تغطية لهذه الخدمة. التآكل فى وحدات المونوإيثانول أمين المصنعة من الصلب الكربونى والصوانى من الصلب المقاوم، المواسير العلوية والمحابس يمكن أن تخدم عندما تكون الظروف حادة كما فى حالة زيادة لنواتج التحلل للمونو إيثانول أمين. يمكن خفض التآكل باستخدام مثبطات خاصة من الإيثانول أمين وللتحكم الجيد فى عملية إزالة H₂S (Sweetening).

السبائك فى بيئة CO₂ / H₂S :

السبائك ذات المحتوى القليل من الكروم حتى 13% (AISI410/420) لها مقاومة جيدة لثانى أكسيد الكربون فقط عند ضغط جزئى لثانى أكسيد الكربون حتى 435 رطل على البوصة المربعة (3Mpa) وعند درجة حرارة حتى 500°م. تزداد المقاومة بزيادة المحتوى من الكروم والصلب المقاوم 18% كروم - 8% نيكل (304 ، 316) وجد أنه مناسب عند تركيزات ثانى أكسيد الكربون تعادل 2177 رطل/البوصة المربعة (PCO₂ = 15 Mpa) عند درجات الحرارة المنخفضة أقل من 80°م. ولكن السبائك 18 - 25% كروم مع أقل من 30% نيكل عموماً ذات حساسية للتشقق الكيريتى بالإجهاد (SSC) وكذلك للتشقق بفعل الإجهاد والتآكل (SCC). بالإضافة إلى أن مقاومتها للتآكل القبى تنخفض فى وجود H₂S والكلوريدات خاصة عند درجات الحرارة الأعلى من 80°م أو عند التلوث بالأكسجين.

دوافع التلف لسبائك الكروم العالى فى وجود H₂S، مع أسعارها المرتفعة كان الدافع للبحث عن سبائك مقاومة اقتصادية. تم مناقشة استخدام سبائك الألومنيوم برونز سابقاً مثل السبيكة (9D) والنيكل ألومنيوم برونز. هذه ثبت مقاومتها للتآكل فى

نظم الحقن للمياه الحامضية المحتوية على H_2S (Sour)، وكذلك تناسب الاستخدام حقن وتداول CO_2 .

السبائك ذات المحتوى الأكثر من 90% ألومنيوم تستخدم في تصنيع الأسقف لخزانات حفظ الزيت المحتوى على H_2S وفي تصنيع الغاز وعمليات التكرير حيث المعدن معرض إلى الملوحة المنخفضة أو المياه المكثفة في وجود CO_2 ، H_2S و O_2 عند درجات الحرارة المنخفضة أقل من 40°م. البيانات الحديثة أظهرت أن سبائك ألومنيوم معينة مثل ((ALCOA6061 – T6K X6013 – T6K 5086)) يمكن أن تفيد في بيئة CO_2 والبيئة الرطبة لخليط H_2S / CO_2 . يجب الحذر نحو تعرض سبائك الألومنيوم للمياه المالحة المحتوية على أملاح الكالسيوم والمغنسيوم بالإضافة إلى (NaCl).

الفصل العاشر

الكشف عن التآكل ورصده

1- الكشف المبكر :

شواهد حدوث التآكل بمعدل كبير يمكن اكتشافها عادة بالاختبار بالنظر للمعدة التي حدث بها هذا التلف. ويمكن أن يكون الغرض حدث به كسر، تشقق أو تقوُّب وعادة تكون هناك مخلفات لنواتج تفاعل التآكل على السطح. المثالي، أنه لا يسمح باستمرار التآكل أكثر من ذلك. وبالتالي السؤال، كيف يمكن الكشف عن التآكل وقياس نشاطه قبل حدوث التلف؟ والإجابة السهلة كانت باستخدام تقنيات تمنع حدوث التآكل.

وصعوبة الكشف المبكر تعتمد على عاملين :

1. المعدل الغير منتظم للتآكل في أماكن مختلفة في نظم الإنتاج.

2. عدم الإذابة لنواتج تفاعل التآكل.

الكشف عن التآكل وتقييم شدته يصبح سهلاً في حالة عدم وجود هاتين الحالتين. كل ما هو مطلوب هو رصد تركيز المعدن المذاب في المجال المائي وحساب معدل الاختراق لوحدة المساحة لسطح المعدن المعرض.

وعملياً، رصد التآكل عادة يتحدد بواحد أو أكثر من الطرق الآتية :

1- قياس العدوانية النسبية لسوائل النظام باستخدام الأجهزة الحسية

(Sensors) وافترض أن معدلات التآكل تكون متناسبة.

2- قياس اختراق التآكل الحقيقي على المعدة المعرضة باستخدام جهاز قياس

السك (Calipers)، أو قياس السمك بالموجات فوق الصوتية أو باستخدام

الإشعاعات (Radiography).

أ- تقاس عدوانية السوائل : تحليل السوائل المنتجة بالنسبة للحديد المذاب وحساب المعدل الكلي للتآكل.

2. تجهيزات رصد عدوانية السائل :

أجهزة الإحساس بالتآكل (Corrosion sensors)، هي عموماً، تقيد كثيراً لإظهار الآتى: (1) الاختلاف في معدلات التآكل عند النقاط المختلفة في سطح المعدن.

(2) الاختلافات عند أماكن محددة خلال فترة زمنية.

(3) للتغيرات في معدل التآكل نتيجة المعالجة بالمنبط. القيم التي تقاس ترتبط بمعدلات التآكل الحقيقية كما يجب عدم تفسيرها كقياسات حقيقية.

فالبينات التي يتم الحصول عليها بتجهيزات الاختبار تعتبر قياسات لعدوانية السائل عند نقط التعرض.

والجدول الآتى يوضح بعض الأنواع الجيدة لأجهزة الإحساس بالتآكل أو رصده المستخدمة في اختبارات معدل التآكل. أجهزة الإحساس بالتآكل مثل عينات الاختبار وقضبان القياس الإلكترونية عادة يتم تحميلها خلال خطوط التدفق. توجد كثير من أجهزة الإحساس أسفل الثقب للبئر. ولكن الكثير يفضل رصد التآكل أسفل السطح بالاختبارات عند رأس البئر.

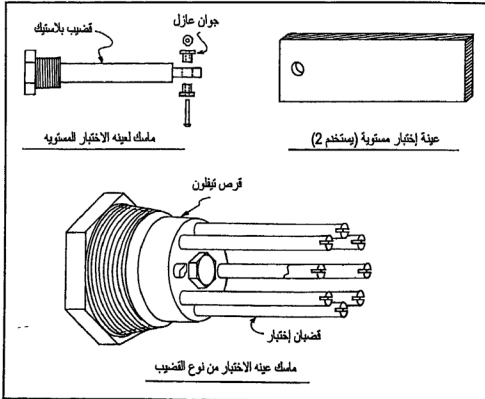
جدول التجهيزات لقياس عدوانية السائل :

نوع جهاز الإحساس	طبيعة الأداء والاستخدام
عينة الاختبار الحلقية المستوية	تمثل فقد في الوزن وحدوث ثقب.
صامولة مقلوطة من الجانبين (نبل)	القراءة المباشرة لمعدل التآكل من زيادة المقاومة الكهربائية مع خفض حجم عينة الإحساس.
قضيب مقاومة الاستقطاب.	القراءة المباشرة لمعدل التآكل من فرق الجهد (E) والتيار المستخدم (I) والعلاقة بينهما والتي تعطى قيم (R).
قضيب الهيدروجين	يكشف معدل اختراق (H_2) خلال القضيب أو جدار الماسورة.
القضيب الجلفنى	يكشف التغيرات في العدوانية كدلالة لتدفق التيار بين أقطاب المعادن الغير متماثلة.

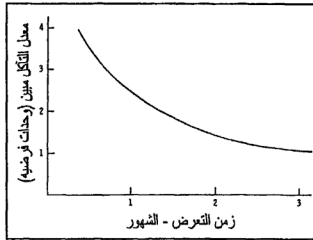
3 قياس اختراق التآكل الحقيقي :

1 - عينات الاختبار بفقد الوزن :

عينات الاختبار مثل تلك الموضحة في الشكل (1/37) توفر نتائج خلال شهر إلى ثلاث أشهر. عند عمل التكرار للاختبار بالعينات في أماكن معينة فإن زمن التعرض يجب أن يكون ثابتاً وذلك لعمل اختبارات مقارنة يعتمد عليها. السبب في ذلك هي أن المعدلات الأولية للتآكل على العينات النظيفة تعتبر عالية ولكنها تميل إلى الانخفاض مع الوقت كما هو موضح في الشكل (1/38). عينات الاختبار المعرضة لمدة شهرين أو ثلاث أشهر تبين انخفاض معدلات التآكل أكثر من العينات المعرضة لمدة شهر واحد، حتى في حالة استمرار ثبات العدوانية الحقيقية للمياه يتم دائماً وضع عينات الاختبار بحيث تكون معرضة لمجال الماء العدواني. الشكل (1/39) يوضح تجهيز عينة الاختبار في مصيدة المياه على خط مواسير الزيت أو الغاز. عينات الاختبار المعرضة لمجال الزيت أو الغاز فقط لا تعكس فقط عدوانية المياه المتدفقة على طول قاع خط المواسير.



شكل (1/37) نوعين من عينات اختبار التآكل والماسك



شكل (1/38) يوضح بيانات عينات الاختبار وتغيرها مع الوقت

لاحظ أنه في الشكل (1/39) يستخدم مزليج (Lubricator) لعينة الاختبار لإدخال وإخراج العينة عندما يكون خط المواسير تحت الضغط. يتم إدخال جهاز التزليج (Lubricator) يتم لولبته في الفتحة الكاملة لمحبس السكينة لقضيب الإمساك. يترك المحبس مفتوحاً بينما عني الاختبار في مكانها وتجهيزات جهاز التزليج تمسك كل ضغط الخط (حتى 300 رطل / البوصة المربعة). للسحب، يتم دفع العينة خلال المحبس إلى غلاف جهاز التزليج، يقفل المحبس وكل تجهيز جهاز التزليج مع العينة داخله يتم حل لولبتها (Unscrewed) للإزالة. قضيب الإمساك يكون مصنع من الصلب المقاوم أو من معدن المونيل، وتكون العينة معزولة كهربياً عنه بقطعة من البلاستيك لمنع التآكل الجلفني للعينة عند الاستخدام. عينات الاختبار يتم تنظيفها ووزنها قبل وبعد التعرض الحقل. في بعض الحالات المتوسط الحقيقي وأقصى عمق للثقوب يتم قياسه، ولكن عادة يتم تحويل الفقد في الوزن إلى معدل اختراق (تآكل) مثل الميكرومتر في العام. حسابات مختلف معدل التآكل من عينات الصلب موضحة في الجدول التالي .

تقديرات معدل التآكل :

$$\text{Mils} = \text{mpy} \text{ الاختراق } / \text{ العام}$$

$$\frac{2831 \cdot W}{T \cdot A} = \text{(الصلب)}$$

حيث : W = وزن الفقد في العينة بالجرام

A = مساحة العينة بالبوصة المربعة

$T =$ زمن التعرض بالأيام

$Mils = 0.001$ بوصة

$Mdd =$ ملجرام/الديسمتر المربع/ اليوم

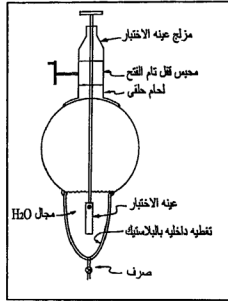
$MPY = 5.47$ (للسلب)

الديسمتر = 0.1 متر = 3.937 بوصة

الديسمتر المربع = $100 \text{ سم}^2 = 15.5$ بوصة مربعة

$mm/yr =$ مليمتر / العام = $mpy/40$

$Mm/y =$ ميكرومتر / العام = $25.4 \times mpy$



شكل (1/39) عينة اختبار مستوية مثبتة في مصيدة الماء

ملحومة في قاع خط المواسير

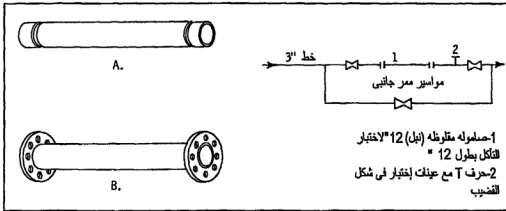
قطع الاختبار المقلوطة (Test Nipples)

البيانات الموثوقة التي تظهر التآكل الحقيقي للنظام يمكن تحقيقها باستخدام صواميل الاختبار الذليل (المقلوطة من الجانبين) التي تستخدم كجزء من خط التدفق. يوجد نوعين في شكل (1/40). هذه يتم تعرضها لمدة ثلاث أشهر إلى تسعة أشهر أو أطول. بعد طول زمن التعرض لحالات التدفق الكلى، يتم فك الوصلة المقلوطة واختبارها بالنسبة للتآكل الثقبي وتراكم الترسبات. في حالة الإعداد الجيد للوصلة

المقلوطة ووزنها الأولى، فإن الفقد في الوزن بعد الفترة الزمنية يوفر أفضل قياس متاح لمعدل التآكل في المواسير أو خطوط التدفق.

3 - مقاييس التآكل (Corrosion Meters)

يستخدم نوعين من مقاييس التآكل للقراءة المباشرة الإليكترونية لمعدل التآكل. كل نوع يستخدم قضيب إحساس ممتد خلال وصلة (T) أو وصلة نبيل المقلوطة من الجانبين إلى خط التدفق، خط المواسير أو جدار الخزان. ووصلات كهربية بين القضيب والقياس، التي يمكن أن تكون محمولة أو ثابتة للقراءة المركزية. بعض المنشآت المركزية في المحطات أو الأرصفة البحرية تستخدم عديد من القضبان (Probes) المحمولة في أماكن مختلفة. تؤخذ القراءات من آن إلى آخر ويتم طبعا ألياً. الشكل (1/41) يوضح ظواهر القضيب المستخدم مع مقياس التآكل بالمقاومة الكهربية مثل (Magna corrosometer).



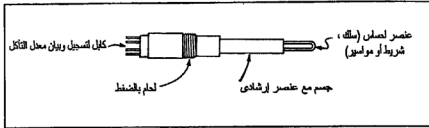
شكل (1/40) عينات اختبار التآكل A نبيل له لولبه للتثبيت، B مكعب بالفلنجات

C مواسير المرور الجانبي مزودة بالنبل وعينات الاختبار

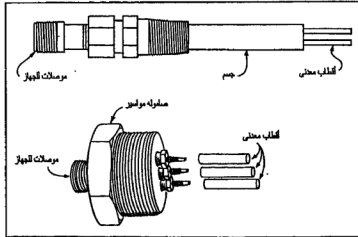
عنصر الإحساس المعرضة للسوائل العدوانية عبارة عن سمك صغير القطر، أنبوبة، أو شريحة معدنية رقيقة. نظراً لصغر كمية المعدن المفقود من عنصر الإحساس بالتآكل، فإن مقاومتها لتدفق التيار الكهربى تزداد، وهذا التغير يترجم إلى معدل التآكل (mpy) بواسطة العداد الإليكترونى. نظراً لأن التجهيزه بقياس التآكل الحقيقى أو فقد المعدن على عنصر الإحساس (Sensor)، فإنه ليس ضرورى للقضيب (Prrobe) ليكون مغموراً في مجال مائى له قدرة توصيل كهربى باستمرار. القراءات يمكن أن تتم في خطوط البترول أو الغاز فمثلاً، طالما أن هناك ماء كافى موجود

لحدوث تآكل عنصر الإحساس. يمكن عادة الحصول على قراءات ثابتة خلال ساعات قليلة بعد تركيب القضيبي والتغيرات في معدلات التآكل يمكن إحساسها سريعاً حتى لعدة أشهر حتى تآكل عنصر الإحساس.

أساساً القراءات الفورية لمعدل التآكل يمكن الحصول عليها بأجهزة (Petrolite) لقياس التآكل. وهذه لا تقيس تآكل المعدن مباشرة كما في حالة عينة الاختبار أو محبس المقاومة. وبدلاً من ذلك، تستخدم تقنية كيميائية كهربية تسمى مقاومة لاستقطاب أو الاستقطاب الطولي (Linear polarization or polarization resistance). تقنية الاختبار الشكل (1/42) يستخدم اثنين أو ثلاث من أقطاب المعدن التي تغمر في البكتروليت مستمر (ماء مالح). أجهزة (Petrolite) توفر محبس الدفع المحمول (Flush Mounted probe). الأقطاب لهذا المحبس المحلول تكون في شكل حلقات مشتركة المركز مع البلاستيك للعزل يحيط بالاثنتين الداخليين. المحبس يركب خلال الجدار على جانب القاع لخط تدفق الزيت أو الغاز أو خطوط المواسير بحيث يكون الوجه المستوي للمحس يتم دفعه بالسطح الداخلي للماسورة.



شكل (1/41) محبس المقاومة الكهربية



شكل (1/42) توضيح لمجسات مقاومة الاستقطاب من عنصرين أو ثلاثة

فى هذا الوضع المحبس المحول يستشعر حتى الطبقات الصغيرة من الماء التى تتحرك على طول قاع الماسورة وتغنى عن الحاجة إلى مصائد المياه (Water traps). التنظيف بالمواد الصلبة فى التدفقات عالية السرعة تساعد فى عدم حدوث التراكبات العضوية على الأقطاب وتحسن من الإحساس لأجهزة إحساس معدل التآكل المركبة على الدفق. فى كلا من المجسات ذات مقاومة الاستقطاب بعنصرين أو ثلاثة، الجهد الكهربى لأحد الأقطاب يتم رصده بالنسبة لواحد من الأقطاب الأخرى مع استخدام تيار كهربى صغير. قيمة التيار المطلوبة لتحريك جهد القطب العامل بكمية ثابتة (عادة 10 إلى 20 مليفولت) يتناسب مع كثافة التآكل. المقياس الإليكترونى يترجم كمية التيار المستخدمة إلى عدد مقروء يبين معدل التآكل بقيمة (mpy). قراءة معدل التآكل دقيقة للتآكل الذى يحدث على عنصر المحبس عند لحظة أخذ القراءة. ولكن تراكم نواتج التآكل والترسيبات من الأملاح المعدنية أو الهيدروكربونات الثقيلة تقلل من الحساسية والمجسات (Probes) المتروكة فى النظام لفترة زمنية طويلة قد تفشل نتيجة لتغير حالات النظام الجارى رصده.

كثيراً من المستخدمين يعتقد أن المجسات من نوع المقاومة الكهربائية أقل تأثراً بالترسيبات العضوية مقارنة بنوع مقاومة الاستقطاب وكذلك يعتبر الأول هو المفضل. يجب ملاحظة أن كلا النوعين معرض لنفس الحدود الأساسية كما فى حالة اختبار عينات التآكل. يمكنهم فقط قراءة معدل التآكل على حساس المجس وهذا المعدل هو فى أحسن الحالات كمؤشر لمتوسط التآكل الكلى فى النظام الجارى اختبار. عند ترك أى نوع لمجسات قياس التآكل مركباً لفترة زمنية طويلة، فإنه يجب نظافتهم والتفتيش عليهم على أساس منتظم وكذلك تعرض عينات اختبار لفقد الوزن فى نفس الوقت فى ما لا يقل عن مكان واحد فى النظام.

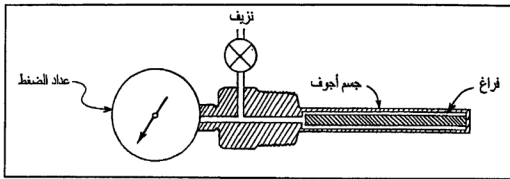
4- مجسات الهيدروجين (Hydrogen probes and patches)

محبس الهيدروجين أو اللصقة الصغيرة تصمم لقياس التآكل بإحساس كمية الهيدروجين التى تتحرك خلال جدار الماسورة أو الخزان. بعض من الهيدروجين الذرى (H^0) الذى يتولد عند جانب الكاثود على المعدن المتآكل بفعل الماء الخالى من الأكسجين المحتوى على (H_2S) الذى يخترق الصلب منخفض الصلابة.

الهيدروجين الذرى (H^0) الذى يمر تماماً خلال جدار الصلب يتحول إلى الهيدروجين الغازى الجزيئى (H_2) وينتشر فى الهواء. نظرياً كمية الهيدروجين التى تمر خلال الجدار تتناسب مع معدل التآكل.

شركة بتروليت (Petrolite) وفرت تجهيزه تسمى قطعة المجس للهيدروجين (Hydrogen patch probe). وهذا يتم تثبيته على الجدار الخارجى للوعاء أو للماسورة. الهيدروجين الذرى الذى يخترق الجدار يتم الكشف عنه بالاختزال الكهروكيميائى وجهاز القراءة الإليكترونى الذى يبين المعدل النسبى للتآكل. مجسات ضغط الهيدروجين موضحة فى الشكل (1/43) تعمل على نفس المبدأ الأساسى عدا أن ضغط الهيدروجين الجزئى المحتجز يتم قياسه بمقياس (عداد). مجس الضغط يركب خلال حرف تى (T) أو وصلة مقلوطة من الجانبين (Nipple) فى الماسورة أو الخزان. مع تآكل الجدار الرقيق لجسم المجس فإن غاز الهيدروجين يحتجز فى الداخل مكونا ضغط. معدل زيادة الضغط الأكثر من 1 رطل/البوصة المربعة (1psig) أو (7Kpa) فى اليوم يعتبر علامة لحدوث التآكل الشديد.

قطع أو مجسات الهيدروجين عادة لا يعتمد عليها فى التعيين الكمى لمعدل التآكل ولكن يمكن استخدامها للكشف عن التآكل السريع جداً فى النظم الحامضية الخالية من الهواء. وهذه لا تستخدم فى السوائل المهواة.



شكل (1/43) مجسات ضغط الهيدروجين

5- المجسات الجلفانية (Galvanic probes)

هى ببساطة قضيبين من معدنين مختلفين، عادة من الصلب والنحاس الأصفر (Brass)، مثبتتين ومعمولتين من خلال سدادة ماسورة ملوثة. عند غمر القضيبين فى مياه مالحة مهواة وتوصيلهم كهربياً بواسطة ملى أميتر، فإن زوج المعدنين المختلفين يولد تيار كهربى صغير الذى تتغير قوته مع كمية الأكسجين الموجود. نشاط خلية التآكل للمعادن الغير متماثلة وبالتالي كمية التيار الناتج تتحدد طبقاً لتركيز الأكسجين، الذى يزيل الاستقطاب (Depolarize) للكاثود من النحاس الأصفر بما يجعل الخلية

الجلفانية تستمر في العمل. لذلك المجسات الجلفانية مع التسجيل الصغير للملى أمبير تفيد في إعطاء إشارة عن وجود الأكسجين في تدفقات الماء، وهي تستخدم في هذا الغرض تحت التيار لأجهزة إزالة الهواء في عمليات حقن الماء والحفر.

في النظم الخالية من الهواء مثل طفلة الحفر التي تم إزالة الهواء منها، فإن خرج التيار لزوج المجس الجلفنى يمكن أن يندفع عند حدوث ثلوث H_2S . ولكن، خرج التيار في أى حالة حقلية لا يعتمد عليه كقياس لمعدل التآكل.

تحليل المحتوى من الحديد لمياه الإنتاج ومقارنة معدل التآكل مع معدل الإنتاج :

تعيين المحتوى من الحديد هي الطريقة المفيدة لرصد التآكل أسفل فتحة البئر وذلك في آبار الزيت والغاز المنتجة قليل من H_2S أو غير منتجة له أى الإنتاج الحلو الخالى تقريباً من H_2S . ثانى أكسيد الكربون هو العامل الأول للتآكل. الأحماض العضوية تكون أحياناً موجودة وتعمل على استمرار الحديد في المحلول لما لا يقل عن دقائق قليلة (قبل الأكسدة الهوائية) بعد أخذ العينة من رأس البئر أو من خط التدفق. تحليل المحتوى من الحديد المذاب يمكن عمله مباشرة على عينة طازجة وذلك باستخدام شنتة الاختبار بالأشعة الضوئية (Colorometric testkid). البديل هو أن كل عينة بيان يتم حميضها بعدة نقاط من حامض الهيدروكلوريك المركز حتى رقم هيدروجينى 1-2 وذلك لاستمرار الحديد في المحلول وإرسال مجموعات من العينات إلى المعمل لتعيين الحديد.

تركيز الحديد المذاب يميل إلى الزيادة مع زيادة معدل التآكل ولكن قيم محتوى الحديد لا يعتمد عليها كمؤشر لشدة التآكل وخاصة بالنسبة للتآكل النقبي (Pits). للتعويض عن التغيرات في إنتاج المياه بين الآبار، يتم تعيين متوسط تركيز الحديد (ملجرام/لتر) وحساب إجمالي معدل الفقد في الحديد للبئر بالكيلو جرام في اليوم. هذه الطريقة لها قيمة كبيرة لتوضيح التغيرات في معدل فقد الحديد مع الوقت أو قبل وبعد المعالجة باستخدام المثبط.

بعض التربة الرملية تحتوى الطفلة، في شكل (Chlorites)، منتجة ماء بمحتوى طبيعى من الحديد والذي يجب حسابه في دراسات التآكل. خلفية تركيز الحديد عادة تكون ثابتة بالنسبة لحجم مياه تكوينات التربة في كل المياه المنتجة عند رأس البئر (التكوينات زائد تكثيف الماء).

المياه التي تنتج مياه تكوينات التربة يمكن افتراض أن لها فقد في الحديد بالتآكل خلال كل طول عامود المواسير وبيانات عد الحديد يمكن استخدامها لحساب المعدل الكلى للتآكل كالاتى :

$$C. R. = \frac{C_{Fe} \cdot Q_{H_2O}}{0.082 LD}$$

حيث : C.R. = المعدل المنتظم للتآكل (mpy)

C_{Fe} = عد الحديد فى مياه الإنتاج (ملجرام/لتر)

Q_{H_2O} = إجمالى إنتاج المياه (bbI/day)

L = طول المواسير (القدم)

d = القطر الداخلى للمواسير (بال بوصة).

عندما تظهر قياسات السمك أو التفتيش على المواسير أن تآكل المواسير مركز أساساً بين أعماق معينة فى البئر، فإن طول المساحات التى تأثرت يمكن استبداله بالنسبة للطول الكلى (L) فى المعادلة. التآكل المحلى فى الجزء العلوى لعامود المواسير يمكن أن يكون بسبب تكثف المياه بسبب التبريد. إذا أمكن تعيين هذه المنقطة أو حسابها، فإن طولها يمكن استخدامه لـ (L). لقد ثبت أن معدلات التآكل فى تدفقات أبار الغاز هى دلالة لمعدلات إنتاج الغاز والماء وتأثر بشدة بمكونات الماء. للحساب لكل من الغاز والماء، تم تطوير علاقة (COPR) (COPRA correlation - corrosion rate production rate) ما بين معدل الإنتاج ومعدل التآكل لاستنتاج عدوانية سائل البئر الحقيقية قبل تلف المعدة ولتقييم معالجة المثبط.

بالنسبة لعلامة (COPRA) يتم حساب متوسط معدل التآكل المنتظم المحسوب من عد الحديد بالنسبة لمياه الإنتاج كالاتى :

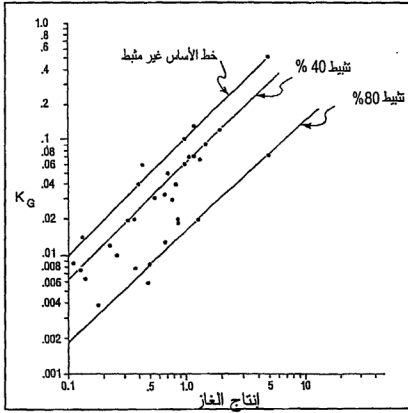
$$KG = \frac{C.R}{Q^{1H_2O}}$$

حيث : KG = المعدل النسبى المتوسط للتآكل.

$$Q_{H_2O} = \text{bbI}H_2O / \text{MMCF} \cdot$$

حيث (MMCF) هى مليون قدم مكعب من الغاز. معامل KG المحسوب يتم عندئذ توقيعة كدلالة لمعدل إنتاج الغاز كما هو موضح فى الشكل (1/44). نقط البيانات

تمثل KG كمعدلات محددة لمعدل الغاز وسلسلة النقطة المتصلة تنتج منحني خط الذي ميله يبين العدوانية لمجموعة آبار بصرف النظر عن الفروق في معدلات إنتاج الماء والغاز. الشكل (1/44) يوضح الخفض في KG لكل مليون قدم مكعب من الغاز في اليوم لمجال معدل إنتاج الغاز نتيجة معالجة الآبار بمثبطات التآكل. مخطط COPRA يمكن عمله باستخدام معدل تآكل عينات الاختبار بالنسبة لبيان عد الحديد عندما يكون هناك سبب في اعتقاد أن البيانات ممثلة للواقع.



شكل (1/44) مخطط كوبر المجموعة آبار الغاز قبل وبعد استخدام المثبط

بعد حقيقة كشف التآكل :

الفقد في المعدن الذي حدث في المعدة يمكن قياسه بعدة وسائل.

ثلاث أنواع من أدوات الكشف في المكان هي :

1. أسفل مواسير فتحة البئر أو مقاييس القطر الداخلي للمقيسون (Casing caliber).

- أ- المستشعرات الميكانيكية (تقيس القطر الداخلى وعمق النقّب)
 ب- نوع الحث الكهرومغناطيسى (تقيس الخفض الكلى فى سمك الجدار).
 ج - أدوات للجمع بين (أ) ، (ب).

2. أجهزة اختبار السمك بالموجات فوق الصوتية.

3. الإشعاعات.

أ - أشعة إكس .

ب- أشعة جاما.

التفتيش أسفل فتحة البئر أنواع مختلفة من مقاييس القطر الداخلى تعتبر مكلفة ولكنها مبررة عند المقارنة بالتكاليف العالية بما يحدث من تلف لعامود المواسير والقيسون.

1. الكشف على عامود المواسير :

الأعمال المساحية لقياس القطر الداخلى لعامود المواسير تتم عادة فى آبار تكثيف الغاز وآبار الزيت حيث العد للحديد أو بيانات اختيار عينات رأس البئر تبين احتمال حدوث تآكل أسفل فتحة البئر بمعدل خطير. مستشعرات الالتصاق (Contact feelers) عادة تبين مكان المناطق حيث التآكل حاد ولكنها يمكن أن تفقد الثقوب بالنسبة لنقّب واحد صغير حتى قطر 3 ملليمتر، احتمال اكتشافه باستخدام مقياس القطر الداخلى مرة واحدة أعلا خط المواسير هى حوالى 15%. يزداد الاحتمال إلى 80% فى حالة عمل المساحة الحلقية عشرة مرات فى نفس خط المواسير. تكرار العمل المساحى يتم عادة من القاع إلى أعلا بينما تكون الأداة فى الفتحة.

أقصى اختراق للنقّب يمكن أن يكون مغموراً بالرواسب ولكن احتمال أقصى أعماق للنقّب أو الاختراق الكلى للجدار أمكن حسابه باستخدام القيم الإحصائية.

2. أجهزة قياس القطر الداخلى للقيسون (Casing calipers)

كما تم مناقشته فى الفصل الثامن، يوجد العديد من أدوات التفتيش على القيسون أسفل الفتحة المتطورة. تقنيات الاستشعار المستخدمة عادة هى من نوع استشعار القطر الداخلى (يمثل أقطار المواسير الداخلية) وعملية الحث المغناطيسى لقياس سمك جدار القيسون. مع الأخير، أجزاء من جدار القيسون يتم تشبعها قليلاً بمجال مغناطيسى بقوة

معلومة. عناصر الإحساس داخل الجهاز عندئذ تقيس خواص المجال المغناطيسي المتبقى (الكثافة والمجال) عودة من جدار القيسون الذى يبين بدقة سمك الجدار المتبقى. تقنية الحث المغناطيسى فقط لا يمكنها التفرقة بين الفقد فى المعدن الداخلى من الخارجى. ولذلك، فإنه تستخدم أدوات أكثر تطوراً وهى المقياس الداخلى للقطر وطرق الحث المغناطيسى معا بهذا يتوفر قياس لكل من الاختراق الداخلى والخفض فى سمك الجدار من السمك الأصيل. الفرق يرجع إلى الفقد فى المعدن بالتآكل الخارجى. فائدة تقنية قياس رقة الجدار بالحث المغناطيسى هو أنها لا تتأثر بالسوائل فى القيسونات أو بوجود رواسب سطحية.

الكشف البصرى لحالة السطح الداخلى للقيسون يمكن عمله باستخدام كاميرا الفيديو ومصدر للضوء معلق فى الفتحة فى سائل رائق. هذه الطريقة ليست مستخدمة كثيراً.

3. أجهزة قياس السمك بالموجات فوق الصوتية للكشف السطحى :

Ultrasonic thickness gauges for surface testing

يوصى باستخدام الموجات فوق الصوتية من أن إلى آخر لقياس سمك الجدار، عند نقط اختيار مختارة، وذلك خاصة للخرانات وخطوط المواسير السطحية حيث التلف لا يمكن تحمله. على منشأ الأرصفة البحرية يتم وكذلك انحناءات المواسير والأماكن المشابهة يتم مراجعتها حيث البرى يفعل المواد الصلبة يكون محتملاً ويتم مراجعته سنوياً على الأقل.

يتم تعيين سمك جدار الماسورة أو الخزان بجهاز الموجات فوق الصوتية (Ultrasonic) وذلك بقياس الوقت اللازم لموجة صوتية عالية التردد للمرور خلال المعدن. الموجة الصوتية يتم إنتاجها باستخدام (Piezoelectric transducer) بمحول طاقة الضغط الكهربى الذى يتم ضغطه على سطح المعدن. محول الطاقة اليدوية (وحدة البحث) تستقبل نبضات كهربية عالية التردد من مصدر طاقة فى الجهاز الرئيسى ومحول الطاقة الكهربية إلى نبضات صوتية. نبضة الصوت أو الموجة تمر عند قوة متجانسة معلومة خلال المعدن ويتم اكتشافها بمحول الطاقة المستقبل الذى يحول الصوت إلى نبضة كهربية. حيث أن سرعة رحلة الموجة الصوتية ثابتة للمعدن الجارى اختبارها، فإن الفترة الزمنية بين الدخول واستقبال النبضات الكهربية تكون دلالة لسمك المعدن. بعد القياس الأولى لسمك الجدار عند نقطة معينة على جدار

الماسورة أو الخزان، فإن تكرار الاختبارات بعد عدة أشهر عند نفس النقطة سوف يبين كمية الفقد في المعدن أو الرقعة (Thining) الذي حدث عند تلك الأماكن.

الموجات الصوتية التي يتم إنتاجها بواسطة محول الطاقة لا تنتشر بكفاءة خلال الهواء ووجه محول الطاقة حيث يجب أن يعمل التصاق صلب مع المعدن الجارى اختياره. محاولات الطاقة ذات الوجه المستوى تستخدم على جدران الخزانات والمواسير ذات القطر الكبير. وحدات محاولات الطاقة البحثية (Search transducer) ذات الوجه المنحني متاحة للاستخدام للأحجام المختلفة للماسورة الصغيرة.

الطريقة العملية لاختبارات السمك الخارجى هي باختبار نقطة على سطح المعدن، ثم تنعيم هذه المساحة بصنفرة يدوية أو حجر جالج ثم تغطية المساحة التي تم تنعيمها بسائل رابط مثل الزيت أو الجلسرين. السائل الرابط يساعد في نقل صوت الموجات فوق الصوتية بين وحدة البحث والمعدن. يتم تكرار الاختبار للكشف عن تغيرات السمك دائماً عند نفس النقطة لزيادة الدقة.

توجد ثلاث طرق أساسية مستخدمة لاختبار الفترة الزمنية للموجات فوق الصوتية. تقنية النبضة (Pulse echo) تستخدم محول طاقة وحيد لبث شعاع نبض لصوت الموجات فوق الصوتية خلال السائل الرابط إلى السطح الخارجى للمعدن. عند الجانب المقابل (الداخلى) لجدار المعدن، العلامة الصوتية تنعكس أو يحدث لها صدى عكسى إلى محول الطاقة المستشعر. الفترة الزمنية بين بداية النبضة وعودة الصدى تقاس بجهاز اختبار معايير لتعيين السمك. بعض الأجهزة القديمة لها شعاع أنبوبية شعاع كاثود (CRT) التي تعرض مسمار ضخم لإشارة الدخول والعودة، والمسافة بين الذروات (Peaks) يتم قياسها يدوياً بتدريج شفاف الذي يقرأ وحدات السمك. أجهزة أكثر حداثة تقيس الفترة الزمنية إلكترونياً وتبين قراءة رقمية للسمك. توجد النماذج المدمجة بكل المحتويات فى حقيقة واحدة. نوع آخر من وحدة البحث يعمل بمبدأ مشابه، ولكن وحدة الرأس تحتوى على محولين للطاقة موضوعين بزاوية كل بالنسبة للآخر. أحدهما يرسل والآخر يستقبل.

4- التصوير بالأشعة : Radiography

التصوير بالأشعة يتم بتمرير أشعة إكس أو أشعة جاما خلال أجسام المحبس، الكيعان أو أجزاء أخرى. يتم تسجيل التصوير بالأشعة على فيلم وكشف العيوب مثل

التقوب داخل السطح والشقوق أو تطابقات جسم جدار المعدن. التصوير بالأشعة يمكن أن يوفر وضوح بصرى إيجابى للعيوب والتلف بفعل التآكل.

الملاحظة البصرية والتحليل :

لا يوجد اختبار أو جهاز كشف تم تطويره يمكن أن يفيد فى برنامج الحد من التآكل مثل التفتيش المتقن فى الموقع بواسطة أشخاص مهتمين. التفتيش المباشر وقليل من الاختبارات البسيطة على المعدة سوف تكشف السبب الأساسى للمشكلة.

الخط الإرشادى العملى للمباحث الحقلية للتلف موضحة فى الجدول الآتى الخطوات المذكورة يمكن استخدامها فى تحضير البيانات.

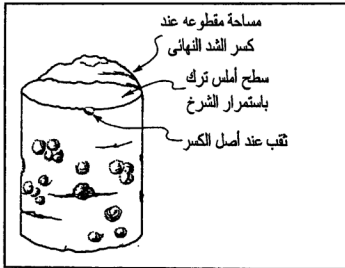
جدول الفحص الحقلى لتلف المعدة :

- 1- سجل مظاهر التلف ومكان الاستخدام.
- 2- وصف طبيعة التلف أى طولى، عرضى، ثقب، رقه الجدار من الداخل أو من الخارج - الثقوب الداخلية والخارجية.
- 3- فحص الترسيبات الكلية والموضعية (اللون ، المظهر، السمك، التوزيع).
- 4- اختبر إذابة وتفاعل الرواسب فى حامض مخفف.
- 5- نظف عدد من المساحات الموضعية بفرشة سلك. ثم الفحص المباشر لتوزيع الشقوق والثقوب والجدار الرقيق.
- 6- يتم تصوير التلف الكلى.

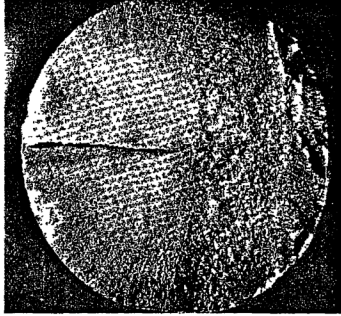
فى الجدول الآتى بيان لموجز الملاحظات التى يمكن عملها للمساعدة فى معرفة الأسباب الأكثر احتمالاً لتلف المعدة. فمثلاً، مظهر نوع عادى من تلف عامود السحب (Sucker Rod) الذى تلف كما هو موضح فى الشكل (1/45) الشكل (1/46) غبارة عن صورة فوتوغرافية لنهاية مكسورة لعامود السحب الذى تلف بسبب كلال التآكل (Corrosion fatigue) بعد ستة أشهر من الاستخدام فى بئر منتج حامضى (Sour). لاحظ التآكل الثقبى على طول الطرف الأيسر، سطح المعدن الناعم حيث يحدث التشقق بالقصافة والفصل النهائى (غير قصف) على الجانب الأيسر. إجهاد الشد للكسر النهائى الغير قصف (Non brittle) يحتمل حدوثه بسرعة بعد خفض القطر المؤثر (بالتشقق الأولى البطئ) إلى النقطة حيث لا تطيق تحمل حمل الشد.

جدول خواص ظواهر بعد التلغيات المتعلقة بالتآكل

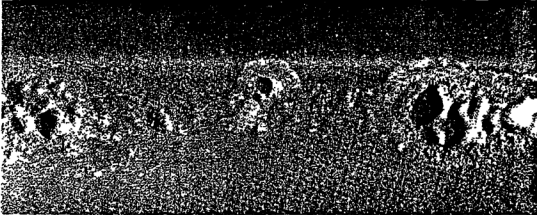
المظهر	السبب المحتمل
ثقوب قمعية صغيرة ذات أجناب حادة الميل وأطراف ناعمة، والثقوب مملوءة براسب أسود.	عدوانية (H ₂ S) يمكن أن يكون طبيعياً أو منتجاً بفعل البكتيريا شكل (1/47)
مثل ما سبق زائد شقوق مستعرضة	عدوانية H ₂ S مع إجهاد الشد (الإجهاد بالتآكل والشد)
ثلف مستعرض مع قليل أو بدون ثقوب ولكن مع راسب أسود	التشقق الكبريتي بالإجهاد، زيادة صلابة المعدن.
ثقوب متصلة ذات قاع مستدير وذات أجناب حادة. راسب رمادي ولكن قيعان الثقوب لامعة.	عدوانية ثاني أكسيد الكربون.
ترقيق عام للمعدن (Thinning) مع معدن متبقى في شكل ريش حادة، قليل من الترسيبات أو بدون ترسيبات.	تآكل حامضي معنوي.
ترسيبات صدأ، انتشار الثقوب الضحلة أو الثقوب العميقة أسفل الصدأ الإبري.	تآكل أكسجين.
ثقوب منفردة، معزولة في صف على جانب واحد.	تآكل إلكتروليتي بسبب صرف التيار.
مناطق دورية مع عديد من الثقوب الصغيرة.	البري بفعل المواد الصلبة أو حك المعدن في وجود H ₂ S , CO ₂ أو O ₂ .



شكل (1/45) تشرح لعمود السحب حيث الكسر يرجع إلى التآكل بالإجهاد والكلال



شكل (1/46) مقطع لعمود سحب حدث به تلف بالتشقق وبالإجهاد



شكل (1/47) الثقوب بفعل الكبريتيد في خط تدفق حقن المياه،

H_2S ينتج بفعل البكتيريا المختزلة للكبريتات

الاختبارات للتعرف على نهائى التآكل :

بيانات لاختبار الأحماض موضحة فى الجدول الآتى.

محلول الحامض رقم (1) يمكن استخدامه لاختبار الطبيعة العامة للرواسب الثقيلة التى تم كشطها من أسطح المعدن المتآكل. ضع حوالى 1سم³ من الراسب فى حوالى 25سم³ من المحلول (1) موضعاً فى وعاء زجاجى صغير أو فى أنبوبة اختبار.

لاحظ معدل الإذابة وتساعد الغاز. في حالة التكون البطيء للغاز الواضح، يتم شم الأبرة بحذر بالنسبة لرائحة البيض الفاسد لغاز H_2S . كما توجد شنت اختبار لغاز H_2S .

وجود كلا من H_2S واللون الأسود للعينة الأصلية يبين أن الراسب يحتوى على نواتج تآكل (Fes) مفيدة خاصة في معدة البئر وفي نظم حقن الماء حيث يمكن أن تنشيط البكتريا. عندما تفور الترسيبات وتنتج غاز سريعاً، فيحتمل أن تحتوى على ترسيبات من $CaCO_3$. الجمع بين FeS ، $CaCO_3$ يحدث أحياناً. كربونات الحديد (Fe_2CO_3) التى تسمى كذلك سيديريت (Siderite) لها مظهر رمادى وتنتج CO_2 غاز عند الإذابة فى حامض. تساعد CO_2 يمكن ملاحظته أحياناً بمجرد وضع نقاط قليلة من المحلول (1) مباشرة على الراسب.

الصدأ أو أكسيد الحديد عادة لونه أحمر بنى ويذوب ببطئ فى الحامض بدون تساعد غازات. رواسب التصنيع (Fe_3O_4) تذوب ببطئ فى الحامض أولاً تذوب مطلقاً عند الجفاف هذه القشور يمكن جذبها بالمغناطيس. محلول الحامض (2) يتم تحضيره خاصة للكشف عن كبريتيد الحديد (FeS) مباشرة على أسطح المعدن. هذا الاختبار يقترح عند الكشف عن المعدة التى تلفت بفعل القصف والكسر (Brittle fracturing). والتلف بالكسر يمكن أن ينتج من أسباب عديدة ولكن الأكثر شيوعاً فى عمليات إنتاج البترول هو التشقق الكبريتى بالإجهاد (SSC). فى هذه الحالة، عادة يوجد راسب رقيق أسود ولكن الثقوب أو علامات التآكل الأخرى يمكن أن تكون غير ظاهرة. الاختبار بالنسبة لكبريتيد الهيدروجين يتكون من وضع نقاط قليلة ببساطة من المحلول رقم (C) مباشرة على المعدن قريباً من الكسر - ظهور راسب أصفر (عالق) فى الحامض يبين وجود أن نواتج التآكل من كبريتيد الحديد موجودة (بصرف النظر عن اللون الأصفر الرائق بدون راسب).

جدول محاليل الحامض لاختبار الراسب :

المحلول رقم (1)	
ماء صنبور	400سم
أيزوبروبيل الكحول (Isopropyl alcohol)	150 سم ³
حامض هيدروكلوريك مركز (رائق نقي)	450 سم ³
<p>يضاف حامض الاختبار ببطء مع التقليب</p> <p>يمكن إضافة 5 - 10 سم³ من سائل منظف صناعي أو من عامل البلال السطحي إلى المحلول النهائي.</p>	
المحلول رقم (2)	
<p>إلى 100 سم³ من المحلول رقم (1)، أضيف حوالي 5 جرام (مستوى حوالي ملعقة شاي) من أرزنييت الصوديوم (Sodium arserite (Na_2HASO_3)).</p> <p>اغسل الجلد جيداً بالصابون والماء في حالة التصاق بارزنييت الصوديوم</p>	

ملحق (أ)

موجز مبسط لنظرية التآكل

1- مقدمة :

هذا الموجز المبسط يفيد الأشخاص الراغبين في معرفة نظرية عن عمليات التآكل أكثر من تلك الموجودة في هذا الكتاب.

أ- التعاريف الأساسية :

الجدول (1/1) يعرف العديد من الكميات الكهربائية، الطبيعية، والكيميائية التي سيتم تناولها. هذا التعريف هي أساس المراجعة.

جدول (1/أ) التعاريف

الوصف	الرمز	الوحدة	الكمية
القوة أو الضغط الذى يدفع التيار الكهربى خلال دائرة مقفلة $E = IR$	E	الفولت	القوة للدافعة أو الجهد
كمية التيار المرسله بفولت واحد خلال مقاومة واحدة أو (قانون أوم) $I = E/R$	I	أمبير	التيار
خاصية الدائرة التى تتيق أو تقلل تدفق التيار $R = E/I$	R	أوم	المقاومة
أمبيرات × الوقت (بالثوان) 96.500 كولومب. كمية الكهرباء التى سوف ترسب أو تذيب الوزن المكافئ الواحدة لأى مادة مثل المعدن.	Q F أو C	كولومب فارادى	الكمية الكهربائية
الوزن الذرى أو الجزيئى مقسوماً على التكافؤ	E	نسبة	الوزن المافئ
الجرامات لكل كولومب التى تتأكسد كهروكيميائياً أو تختزل عند 100% كفاءة للمعادن $k = e/f$	K	نسبة	المكافئ الكهروكيميائى
نصف الخلية القياسى فى حالة أتزان (التيار صفر)	E^0	فولت	جهد الاختزال
جهد المعدن المتأكل مقابل جهد قطب قياسى.	E_{corr}	فولت	جهد التأكل
كمية التيار المتدفق E_{corr} / R حيث R مجموع المقاومات فى الدائرة.	I_{corr}	أمبير	تيار التأكل (بالنسبة لمعدل التأكل)
الفولت × الكولومب التغير فى الطاقة الحرة ΔG ، هو مقياس للطاقة الكهربائية المتاحة من النظام.	W أو J	جول	الطاقة أو الشغل
درجة حرارة مئوية + 273.16	K	درجة	درجة الحرارة المطلقة

أساسيات الكهرباء والكيمياء الكهربائية :

سريان التيار الكهربى هو من أشكال الطاقة التى يمكن تحويلها بسهولة إلى أشكال أخرى أكثر إفادة مثل الحرارة والحركة الميكانيكية. المبدأ الطبيعى المقبول عامة

للكهرباء هو الخاص بتحريك الإلكترونات في اتجاه واحد من ذرة إلى أخرى خلال مادة موصلة. الموصل الكهربى هو المادة التى تتحرك خلالها الإلكترونات بسهولة نسبية. اتجاه حركة الإلكترونات (سريانها) يجب أن يكون دائماً من النقطة ذات الجهد المرتفع إلى النقطة ذات الجهد المنخفض، فرق الجهد ΔE بين النقطتين هو القوة الدافعة أو الفولت.

أى خاصية أو حالة تعترض أو تقلل سريان الإلكترون يمكن معاملتها رياضياً كمقاومة. المقاومة فى موصل يمكن أن تكون إما ذات طبيعة أومية (Ohmic)، حثية Inductive، أو متعلقة بالسعة (Capacitive) ولكن علاقات قانون أوم تنطبق مع التفسير المناسب. الشكل (1/1) يوضح العلاقة بين E ، I و R فى دائرة معدنية. لأى قيمة E ، فإنها تسرى كمية متغيرة من التيار I ، طبقاً للميل m للخط المستقيم الذى يمثل R . التوصيل المعدنى لا يحدث تغير فى الخواص الكيماوية للموصل.

عندما يكون جزء من الخلية الكهربية إلكتروليت (Electrolyte) مثل الماء المالح، فإن الطاقة الكهربية تتحرك خلال السائل بواسطة كلا من الحاملين الموجب والسالب المعروفين بالأيونات (الذرات أو مجموعة الذرات ذات الشحنة الكهربية). تفاعلات إنتقال الإلكترون (الأكسدة/ الاختزال Redox) تحدث على أسطح السائل/ الصلب.

مجموع موصلين كهربيين (أقطاب) مغمورين فى إلكتروليت يسمى خلية (فى حالة توصيل القطبين بسلك خارجى). إجمالى التيار الموجب والسالب (التيار من الحركة الموجبة + والسالب -) فى الإلكتروليت للخلية يكون دائماً مكافئ لإجمالى التيار المحمول فى الموصل الكهربى بالإلكتروليت فقط. مقارنة بالتوصيل المعدنى فإن التوصيل الإلكتروليتى يتضمن تفاعلات كيماوية التى تحدث عند أسطح القطب وشكل تغير المادة، الكيمياء الكهربية هى العلم الذى يتعامل مع تحويل الطاقة الكهربية إلى طاقة كيماوية وبالعكس.

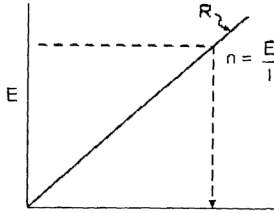
التفاعلات الكهروكيماوية تتكون من إثنين أو أكثر من تفاعلات جزئية بالأكسدة أو الاختزال (نصف الخلية). عدد الإلكترولونات المنطلقة عند أحد الأقطاب يساوى العدد المستهلك عند القطب الآخر ويمكن ألا يكون هناك تراكم للشحنة الكهربية.

فى الخلية الكهروكيماوية مثل المعدن الذى يتآكل فى ماء البحر، الشغل الكيماوى الذى يتم عمله بواسطة النظام لكل جزئ من المعدن المستهلك هو (nFE)، حيث (n) هو تغير التكافؤ (Valence change)، (F) هى الفاراد، (E) هى جهد الخلية أو القوة

الدافعة (Emf). في نفس الوقت، الطاقة الحرة للنظام تتحقق بنفس كمية G (الطاقة الحرة لجيبس) و

$$\Delta G = - nFE$$

تغير الطاقة الحرة يجب أن يكون سالبا (إجمالي فقد الطاقة) ليكون التفاعل لخطي. لذا، فإن تغير علاقة الطاقة الحرة يمكن أن يبين ما إذا كان تفاعل التآكل ممكنا. ولكن، مثل هذه الحسابات نادرا ما يتم عملها للدراسات العملية للتآكل ذلك لأن قيمة ΔG ليست مؤشرا لمعدل التآكل.



شكل (1/أ) مخطط يمثل قانون أوم

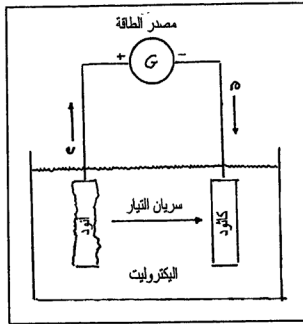
أعراف العلاقة للتفاعلات الكهروكيميائية :

تأسست أعراف اختيارية بالنسبة لتدفق التيار الموجب من القطب الموجب إلى القطب السالب، وذلك منذ عام 1791 عندما كان بناء المادة وطبيعة الكهرباء غير معروفة. تم تعريف الكاثود بأنه القطب الذي عنده يدخل التيار من الاليتروليت أو من الأرض والأنود هو القطب الذي عنده التيار الموجب يترك ليعود إلى الاليتروليت أو إلى الأرض. هذا الاتجاه لتدفق التيار مخالف للممر الحقيقي لحركة الإليكترونات، كما هو موضح في الشكل (1/أ). طريقة تدفق التيار الموجب مازالت تستخدم في هندسة التآكل وتطبق دائما عندما لا تكون علامة حامل التيار غير موضحة ومعينة.

بسبب الارتباك للموجود بالنسبة لاتجاه تدفق التيار، فإن علماء التآكل وعلماء الكيمياء الكهربائية يفضلوا حاليا تعليم أنود الخلية بأنه القطب الذي عنده يحدث تفاعل الأكسدة (الفقد في الإليكترونات). الكاثود هو القطب الذي عنده اختزال أو استهلاك للإليكترونات. خلايا التآكل المحلية الفورية في الخلايا الجلفنية (المعادن الغير متماثلة

فى الجهد)، يتم الإمداد بالطاقة الكهربائية بتحرر الإلكترونات (أكسدة) لمعدن الأنود الذى يتآكل. كما هو موضح فى الشكل (1/3) الكاثود هو القطب الموجب ذلك لأن جهده أقل سلباً عن ذلك للأنود وذلك عن القياس باستخدام قطب قياس أو قطب ثالث. سريان الإلكترونات خلال الموصل المعدنى من الأنود إلى الكاثود لاستمرار تفاعلات الأكسدة (الأنود) الكهروكيميائية والاختزال (الكاثود).

فى الخلايا الالكتروليتيه بالتغذية بالتيار الخارجى (Impressed Current) يتم الامداد بالطاقة الكهربيه من مصدر خارجى مثل المولد الموضح فى الشكل (1/2) .



شكل (1/2) خلية التآكل الالكتروليته أو بالتغذية بالتيار

فى هذه الحالة تحدث تفاعلات اختزال (استهلاك للإلكترونات) عند القطب المتصل بسالب مصدر الطاقة (مصدر الإلكترونات) للمولد. لذلك فإن هذا القطب يسمى كاثود. يحدث التآكل (الأكسدة الكهروكيميائية) عند الأنود المتصل بالموجب للمولد. علامات + ، - لأطراف المولد الكهربى أو معدل التيار تستخدم كعلامات كهربيه تقليديه. هذه العلامات (+ ، -) ليس لها معنى بالنسبة للتفاعلات الكهروكيميائية التى تحدث عند سطح القطب الملتصق بالإلكتروليت.

الإلكترونات دائماً تسرى من الأنود خلال المولد إلى الكاثود (كما فى حالة الخلايا الطبيعية) وسريان التيار من الأنود خلال الإلكتريوليت الموصل أو التربة.

عندما يكون جهد خلية التغذية بالتيار عالياً بما فيه الكفاية، فإن الإلكترونات يمكن توفيرها بتفاعلات الأكسدة الأنودية. وليس تآكل معدن الأنود. المعادن الثمينة مثل البلاتين والمواد الغير معدنية الموصلة للكهرباء مثل الكربون يمكن أن تعمل كأنود بدون حدوث تآكل. فى الواقع، الحماية الكاثودية بالتغذية بالتيار المستمر الخارجى عادة تستخدم أنودات لا تتآكل مثل الجرافيت، البلاتين، التيتانيوم المغطى. الأكسجين الحر، غاز الكلور يتكون عند الأنود الخامل بسبب الأكسدة الكهروكيميائية للماء (H_2O) وأيونات الكلور (Cl).

قياس جهد الخلية :

تفاعلات الأكسدة - الاختزال فى خلية كهروكيميائية يتم التحكم فيها بالجهد الكهربى عند كل قطب وجهد الخلية كلها هو E_{Cell}

$$E_{Cell} = E_{Left} - E_{Right}$$

حيث :

E_{Left} = جهد نصف الخلية للقطب اليسار.

E_{Right} = جهد نصف الخلية للقطب اليمين

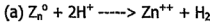
القيمة الكلية لـ E_{Cell} يصعب تعيينها تجريبياً نظراً لأن القيمة تتغير مع سحب التيار من الخلية.

عملياً، يتم قياس جهد الخلية باستخدام جهاز قياس الجهد بتيار صفر (Potentiometer) باستخدام خلية قياس ذات جهد معلوم. عند معرفة جهد كلية الخلية E_{Cell} ، ومعرفة جهد أى من القطبين فإنه يمكن تعيين جهد القطب الآخر (نصف الخلية).

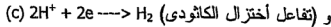
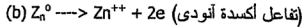
القطب القياسى المعمل العادى هو (نصف خلية معلومة الجهد) قطب الهيدروجين القياسى. يتكون من قطب بلاتين مغمور فى محلول أيونات الهيدروجين حيث نشاطه يساوى 1000 بينما فقاعات الغاز على القطب عند واحد ضغط جوى. جهد قطب الهيدروجين القياسى هو إختيارى وبقيمة صفر فولت، وكل الأقطاب القياسية الأخرى وأنصاف الخلايا تقارن به.

جهود نصف الخلية القياسية : Standard half cell potentials

جهود الأكسدة القياسية (Redox)، E_o مثل تلك الموضحة في الفصل الأول تشير إلى جهد الخلايا حيث أنها أحد نصفي الخلية هو القطب القياسي للهيدروجين. عند إحاطة قطب المعدن بمحلول من نفس نوع أيوناته عند النشاط الموحد (unit activity)، وجد أنه القطب السالب لخلية جلفنية حيث فيها قطب الهيدروجين القياسي هو القطب الآخر. المعادن فوق الهيدروجين في الجدول (1/1) سوف تتأكسد كهروكيميائياً (تفقد إلكترونات) وتتجه نحو المحلول مستبدلة الهيدروجين. فمثلاً



هذه المعادلة توضح الفرق في تفاعلات نصفي الخلية الآتية



من الناحية التجريبية وجد أن جهد التفاعل القياسي (a) هو 0.763 فولت. الجهد المقاس يرمز له كسالب (-) قطبيه.

المعادن أسفل الهيدروجين في الجدول لا تقوى على استبدال الهيدروجين من المحلول بسهولة (المعادلة C) وجهودها القياسية للأكسدة يعطى لها العلامة الموجبة (+) لأغراض الاسترشاد.

الجهود الغير قياسية : Non standard potentials

جهد النظام حيث المواد التي تتفاعل (Reactants) ليست عند نشاط واحد، يمكن حسابه بمعادلة نيرنست (Nernst).

$$E = E_o + 2.3 \frac{RT}{nF} \log \frac{a(\text{oxid})}{b(\text{red})}$$

حيث : E = الجهد الحقيقي لنصف الخلية

E_o = جهد الأكسدة / الاختزال (Redox) القياسي.

R = ثابت الغاز Gas constant

T = درجة الحرارة المطلقة.

N = عدد الإلكترونات المنقولة.

$F =$ ثابت فارادى.

(a) ، (b) هى نشاطات الأكسدة والاختزال لما يحدث له أكسدة أو اختزال. يمكن من المعادلة معرفة أن كمية المواد التى تأكسدت (oxid) a تزداد، الأنود E يصبح أكثر موجبا أو أقل سلبا (لاحظ المناقشة التالية لتأثيرات الاستقطاب).

E_0 للحديد عند 25 م° عند وحدة تركيز (واحد جرام أيونى فى 1000 جرام من الماء) هو حوالى - 0.44 فولت مقابل قطب الهيدروجين القياسى (انظر الجدول الفصل الأول). عندما يكون تركيز أيون Fe^{++} عند سطح الأنود مرتفعاً جداً، فإن E يمكن أن تصبح أكثر موجبا (More positive) وتتخفض - 0.2 فولت مقابل قطب الهيدروجين القياسى.

الاستقطاب : Polarization

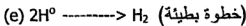
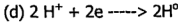
يعرف استقطاب القطب بأنه الحيود من جهد الدائرة المفتوحة (صفر تيار) الذى يكون نتيجة مرور التيار. مرور التيار يغير التركيز المؤثر لكل من (b) (Red) (a) (oxid) فى معادلة نيرنست. مع سريان التيار، فإن الجهود الأنودية والكاثودية يتم إزاحتها من قيم الاتزان أو الراحة ويقترّب كل منهما للآخر.

1- الخطوة البطيئة فى مسار التفاعل - هذا يسمى تنشيط الاستقطاب (activation polarization).

2- الخفض فى توفر مواد التفاعل إلى الأقطاب نتيجة لبطئ التسرب.

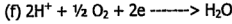
هذا يسمى تركيز الاستقطاب (Concentration polariztion) ويؤثر أساساً فقط على تفاعلات الاختزال للكاثود.

المعادلة (C) تبين اختزال أيونات الهيدروجين إلى جزيئات الهيدروجين (H_2). التفاعل يحدث فى جزئين



حيث أن الجزء (d) يحدث عند الكاثود، فإن E cathode تنخفض بسبب بطئ الجزء (e).

هذا هو مثال لنشاط الاستقطاب، ولكن في حالة حدوث عدم استقطاب للكاثود مثل وجود الأكسجين، فإن الجزء (e) لا يحدث وبدلاً منه .



وهذا تفاعل سريع. لذلك، في وجود الأكسجين، يكون التآكل سريعاً نظراً لأن (E cathode) يظل قريباً من قيمة (E° Cathode) استقطاب الكاثود يكون صغيراً و ΔE للكاثود/ الأنود تظل كبيرة.

الوفرة المؤثرة أو معدل تسرب أيونات (H⁺) إلى الكاثود (المعادلة d) هي كذلك محددة (Limiting) وهذا هو مثال لتركيز الاستقطاب أحد الأسباب لماذا المحاليل الحامضية شديدة العدوانية على الحديد هو لأن تركيز الاستقطاب يكون عند أدناه عند الكاثود.

الموجز :

الاستقطاب هو عزل الكاثود بسبب وجود غلاله من غاز الهيدروجين على سطحه وفي وجود الأكسجين تزال هذه الطبقة ويحدث إزالة للاستقطاب وتستمر خلية التفاعل ويستمر التآكل.

ملحق (ب)

معلومات إضافية عن كيمائيات مثبتات التآكل

1- مثبتات تآكل الأكسجين:

نظراً لأن تآكل الأكسجين أو الصدأ هو عادة واضح لكل شخص، فإنه من الطبيعي أن أول المواد التي استخدمت للحماية من التآكل كانت مواد مضافة لتنظيم الغلايات والتبريد المعرضة للهواء. منذ زمن بعيد قام عمال مولدات البخار والغلايات بمعالجة المياه بقطع من الأخشاب لخفض كلا من التآكل والترسيبات (Scaling). حامض التيتك ومستخلصات الخشب الأخرى تمتص بعض من الأكسجين وتعمل كذلك كمثبتات للتآكل.

أخيراً، تم اكتشاف أن الأملاح المركبة مثل كرومات الصوديوم (Na_2CrO_4)، فوسفات الصوديوم (Na_3PO_4) و نيتريت الصوديوم (NaNO_2) تثبط تآكل الأكسجين أساساً عند زيادة القلوية بواسطة الصودا الكاوية (NaOH).

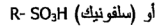
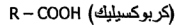
أملاح الفوسفات المعقدة مثل Sodium hexametaphosphate ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) تم استخدامها منذ 50 عام تقريباً وما زالت تستخدم في معالجة مياه التبريد ومياه الغلايات.

قريباً أملاح الزنك لأحماض الفوسفونيك العضوية (Organic phosphonic acids) استخدمت في معالجة مياه التبريد المهواه لاستبدال الكرومات (Chromates). استخدامات الكرومات قل بسبب السمية والتلوث. كذلك استخدمت موليبدات الصوديوم (Na_2MoO_4) كبديل للكرومات. لألية الصحيحة للمثبتات بهذه المواد غير مفهومة. الكرومات، النيتريت، الموليبدات يبدو أنها تعمل على تكوين طبقة من أكسيد الحديد على الصلب. هذه الطبقة ذات قدرة التوصيل الكهربى والأذى يبين أنها لا يحدث لها تثبيط بزيادة المقاومة الكهربائية. بالإضافة إلى أن طبقة الأكسيد هذه كاثودية بالنسبة لسطح الصلب أسفلها. فمثلاً، فى حالة تركيز مثبت الكرومات المنخفض جداً، فإن الطبقة المحتوية على الكرومات ستتشط التآكل فى المناطق (الأنودية) حيث يوجد ثلث فى الطبقة. عندما يزداد تركيز الكرومات فإن كل السطح المعدنى المغطى يعمل ككاثود المعدن الثمين أى تحدث له مناعة (passivated).

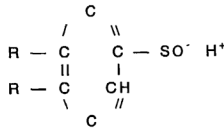
المياه ذات العسر المنخفض المحتوية على بعض الحديد المذاب يمكن تثبيطها بأملاح السليكات لمنع تآكل الأكسجين. في هذه الحالة، أملاح السليكات نفسها لا تكون طبقة أكسيد الحديد للحماية ولكنها تقويها.

مثال لأملاح الزنك الأحماض الفوسفونيك العضوية في حالة حيث كلا من الآن أيون (حامض الفوسفونيك) والكاتايون (Zn^{++}) يساعد في تكوين طبقة مثبط للحماية. يستخدم الزنك كمثبط ساعد (Adjunctive) ليس فقط مع أحماض الفوسفونيك العضوية ولكي مع حامض الفوسفوريك الغير عضوى كذلك. المخلوط الثلاثي من أملاح الزنك، الفوسفات أو الفوسفونيت يكون مثبطاً عالية التأثير ضد تآكل الأكسجين في تدوير مياه التبريد.

مثال للآن أيون العضوى (بالشحنة السالبة) من مثبطات تآكل الأكسجين، هو أملاح الأحماض العضوية. مثال، الأحماض العضوية التى فى بنائها الجزئى مجموعات حامض كالاتى :



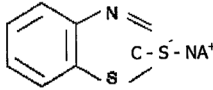
R تمثل سلسلة أو حلقة الهيدروكربون لمنع التآكل فى زيوت القطع (Cutting Oils) والمزلات أثبتت أحماض السلفونيك (Sulphonic Acids) أنها من أفضل هذه المجموعات من الكيماويات. يمكن توضيح بناءها كالاتى :



R عبارة عن سلسلة دهنية أو الكيل (Fatty or alkyl chain) مرتبطة بالحلقة بدون مجموعة SO_3^- فإن مركب الألكيل المستبدل للحلقة هو ببساطة زيت أو هيدروكربون ثقيل. عند معالجة الزيت الخام بحامض الكبريتيك قوى (H_2SO_4)، فإنه يتكون بعضاً من حامض السلفونيك الذى يمكن فصله.

أملاحها هي السلفونات البترولية. مجموعة SO_3Na - المتكونة بتعادل حامض السلفونيك بالصودا الكاوية، تجعل الجزء الزيتي أكثر إذابة في الماء أو هيدروفيليك (Hydrophilic).

لذلك فإن المادة النهائية تكون من راسب كبير غير محب للماء (Hydrophobic) ومجموعة محبة للماء ومذابة فيه. هذا الاتزان بين المجموعة المحبة والغير محبة للماء تحد إذابة المادة. في الواقع المادة زيتية جداً لتظل مذابة في الماء وعالية الإذابة لتظل في المحلول الحقيقي في الزيت. لذلك، فإنها تتراكم على أسطح الزيت/الماء وعند أسطح السائل/الصلب مثل سطح المعدن المغمور في الماء. مثبط آخر أن أيوني عضوي جيد لتآكل الأكسجين هو (MBT, Mercaptobenzothiazole) وهو يستخدم عادة كملح صوديوم.



نرات الكربون في الحلقة تم حذفها هنا لأغراض التبسيط. عملياً، كيماويات المثبط نادرًا ما تستخدم وحدها. عملياً تجميع الآلاف بنسب مختلفة استخدمت في تحضير المثبطات التجارية.

في نظم مياه التبريد المفتوحة، التركيز الكلي لخليط المثبطات هو عادة خلال المجال من 50 - 100 ملجم/لتر بالإضافة من أن إلى آخر. في النظم المغلقة مثل مبرد السيارة، المعالجة الواحدة تستخدم 0.5% بالوزن.

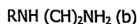
المثبطات الكاثيونية العضوية وذات الشحنة المختلطة :

معظم مركبات المثبط المستخدمة لمعالجة آبار الغاز والزيت تحتوي على واحد أو أكثر من الامينات (Ammines). المجموعات الدالة للأمين تكون ملتصقة بسلاسل ضخمة من الكيل الهيدروربونات أو تكوين جزء من بناء حلقة من إيميدازولين (Imidazoline) الملتصق به سلاسل طويلة من الهيدروكربونات.

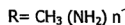


Primary Monoamine 11 إلى 17 سلسلة الكيل

داى أمين مع مجموعات أولية أو ثنائية



داى أمين مع مجموعات أولية أو ثنائية



$$n = 11 \text{ to } 17$$

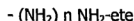
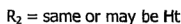
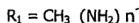
إميدازين مع مجموعة أمين ثلاثية



//



|



مجموعات الأمين قلووية وتأخذ بسرعة أيونات الهيدروجين (بروتينات) لعمل شحنة

موجبة



(أمين اكتسب روتون) (أيون هيدروجين) (أمين)

أيونات الهيدروجين متاحة من الماء والأحماض. الأمين الذى اكتسب هو عامل نشاط سطحى كاتأيوني (Cationic surfactant) موجب الشحنة الذى يمتص بقوة على أسطح المعدن.

الميثيل الأيونى المعملى المؤثر يتكون عند اكتساب الداى أمين ذو التسلسل الطويل اكتساب بروتينات بحامض عضوى لتكوين صابون أو ملح حامضى.



هنا لدينا مجموعات كاتأيونية (موجبة) وأن أيونية سالبة. بسبب المجموعة الآن أيونية، هذه المثبطات ذات الشحنة المختلطة يمكن أن تعمل أفضل فى وجود الأكسجين أكثر من ما تفعله الأمينات الغير متفاعلة بمفردها.

أملاح الأمين - الحامض والأميدازولين هما المنتجين المستخدمين عادة لتحضير المثبطات المذابة فى الزيت والتي تنتشر فى الماء المستخدمة فى حقول البترول.

الجدول الآتي : بيان لكثير من المثبطات الشائعة الاستخدام

جدول كيمائيات المثبط :

الاستخدامات	المركب	درجة المجموعة
مياه تغذية الغلايات مع (NaOH) وعامل تشتت	الفوسفاتات (Na_3PO_4) صوديوم أورثو ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) صوديوم بيرو صوديوم ثراى بولى ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) صوديوم هكزا ميتا ($\text{Na}_6\text{P}_5\text{O}_{18}$) الكرومات كرومات الصوديوم (Na_2CrO_4) دايكرومات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	غير عضوى
مياه التبريد مع الفوسفات والكرومات وعوامل التشتت مياه التبريد مع الفوسفات الفوسفاتات وعوامل تشتت لاستخدام محدود للسمية	مولبيدات الصوديوم (Na_2MoO_4)	
الإستخدام مثل الكرومات	السليكات صوديوم بيتا (NaSiO_3) صوديوم أورثو (NaSiO_4)	
نظم توزيع المياه العذبة	البوريت صوديوم ميتا NaB_2O_4 صوديوم تتر ا $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	
نظام تبريد المحركات مع الفوسفات والنيتريت ، MPT	نيتريت صوديوم NaNO_2	
مثل البوريت		
زيوت قطع/تبريد مزيجات سوائل هيدروليكية	السلفونيت الكيل أريل ($\text{R}.\text{SO}_4 - \text{Na}^+ \text{ Or } \text{Ca}^{++}$)	أن أيونات عضوية
المحركات، نظم تجفيف المياه بالجليكول	Mercaptobenzothiazole (MMT) Sodium MBT	
مثبط مضاد للتجمد لحماية النحاس	Trizoles Benzo Tolyl	
إضافات سائل الحفر منظفات	Thioureas (RNH_2) ₂ CS Alkyl	

صناعية (مركزة)		
تنشيط الحامض مع الأمينات المعددة	(RC = CROH) acetylenic alcohols propargul hexynel	
مياه التبريد، مع الكرومات، الفوسفات وأملاح الزنك أساسا لتنشيط القشور وتشنت الطين العالق.	Phosphonates N (RPO ₃ . Na ₂ ⁺) ₃ Amino polyalkyl Dodium salts	
مواد أساس المثبطات حقول البترول	Amine/Acid salts Typically, high molecular weight diamines, combined with high molecular weight organic acids RNH (CH ₂) ₃ NH ₂ R. COOH	الكاتايونات العضوية

الحماية من التآكل لحقول آبار البترول والغاز

الفصل الأول : خواص المياه

الفصل الثاني : القشور المعدنية وتوافقيات المياه

الفصل الثالث : الميكروبيولوجي العملية

الفصل الرابع : نوعية المياه للحقن الجوفى

الفصل الخامس : إزالة المواد الصلبة العالقة والزيوت

المعمل الأول

خواص المياه

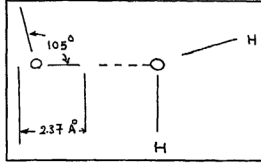
1- خواص المياه

الرمز الكيماوى العادى للمياه هو H_2O . وهذا يعنى أن لكل ذرة أكسجين فى جزيء الماء يوجد ذرتين هيدروجين. بمعنى أن الماء يتكون من بالاتحاد بين عنصرين، الأكسجين والهيدروجين بنسبة ثابتة مرتبطتين معا كيماويا بنسب وزن محددة والبناء الجزيئى للماء يمكن توضيحه كما هو فى الشكل (1).

الخواص الكيماوية والطبيعية للماء النقى ترتبط بالتركيب والسلوك لكل جزيء ماء. ليس كمثل المركبات الأخرى، فالماء شديد التآين، حيث كلا جانبيه الجزيئى يعمل مثل أقطاب المغناطيس، وهذا يرجع إلى أن كلا ذرتى الهيدروجين على جانب واحد من الجزيئ. جانب ذرة الهيدروجين له شحنة موجبة صغيرة، بينما جانب الأكسجين المقابل له شحنة سالبة أكبر. بسبب توزيع الشحنة فإن جزيء الماء يدور بلا مركزية مقاسة تسمى عزم الاستقطاب (Dipole Moment). عزم الاستقطاب للماء هو (1.84 Debye units) مقارنة بصفر للمذيبات العضوية مثل البنزين أو (CS_2). فالماء مذيب كبير وقوى للاملاح المعدنية والمركبات البلورية مقارنة بالمذيبات العضوية الأقل قدرة على الاستقطاب.

خاصية أخرى لجزيئات الماء هى قوة لجذالها لبعضها البعض. بالإشارة إلى الشكل (1/1) فإن ذرات الهيدروجين مرتبطة بذرة الأكسجين بأربطة تكافؤ الميمنة بالخطوط المستقيمة. التكافؤ يعرف درجة قوة الارتباط لكل نوع من العناصر. الأكسجين له تكافؤ اثنين يحتاج لذرتين من الهيدروجين لتكوين ذرة الماء ذلك لأن تكافؤ الهيدروجين هو واحد فقط. كذلك فإن كل ذرة هيدروجين تكون منجذبة كذلك لذرات الأكسجين فى جزيئات الماء القريبة منها مكونة الرباط الهيدروجين كما هو موضح فى الخط المنقطع فى الشكل (1) أربطة الهيدروجين اضعف كثيرا من أربطة التكافؤ.

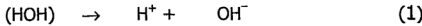
طبقاً لدرجة الحرارة، يمكن أن يكون الماء كجزيئ منفرد (H_2O) فى بخار الماء أو أن يكون سلسلة مكونة من 8 جزيئات متصلة معا فى شكل البلمرات بقوى الرباط الهيدروجين. ذلك هو سبب استمرار الماء فى الحالة السائلة عند درجة الحرارة العادية. فمثلاً فى حالة كبريتيد الهيدروجين (H_2S) الذى هو فى شكل غاز رغم أن كل جزيئ من H_2S يكون تقريباً ضعف وزن H_2O فى H_2S لا يوجد رباط هيدروجين كما فى حالة الماء.



شكل (1/1) بناء جزيء الماء

تأثيرات الرباط الهيدروجين تشرح كذلك لماذا يطفو الثلج (الماء المجمد) في حالة التجمد (الثلج) تتكيف في مجموعات مكونة بللوات مع بعض الفراغات المفتوحة في البناء البللوري. عند الانصهار فان مصفوفة الفراغات تنهار ويصبح السائل البارد أكثر كثافة على المجمد الأكثر برودة قليلاً. وبسبب هذا التحول الفريد في الكثافة أصبحت محيطات العالم لا تتجمد عند القاع.

رغم أن معظم جزيئات الماء تميل إلى الالتصاق والتماسك مع بعضها بالرباط الهيدروجيني كما سبق مناقشته، فان القليل يفصل كالاتي:



ايون ايدوكسيد ايون هيدروجين ماء

عملية الانفصال هذه تسمى تأين (Ionization). في حالة الماء النقي حيث لا يوجد شيء مذاب فيه، فان الذي يتأين هو فقط جزيء واحد من كل عشرة ملايين جزيء. ولكن كيف يتأثر كلا من ايون الهيدروجين وايون الايدروكسيد بالمواد الأخرى المذابة في الماء وكيف أن هذا يؤثر على خواص الماء وهذا ما سيتم مناقشته فيما بعد.

الجدول (1) بيان للقيم الرقمية لبعض الخواص الطبيعية الهامة للماء.

2- مكونات الماء: [Water constituents]

الماء مذيب قوى حيث يذيب كمية صغيرة لمعظم المادة العضوية وكذلك كثيراً من المركبات العضوية. إلى حد كبير فإن هذه المواد التي إما أن تكون مذابة أو عالقة التي تجعل الماء في أن تصبح خواصه غير مرغوبة. في عمليات تكون المشاكل الرئيسية التي تحدث بسبب الماء وهي:

1- تأكل المعدات

2- انسداد آبار الحقن

3- ترسيب القشور (Scale Deposition)

4- ترسيبات العفن البيولوجي (Biological fouling)

نتيجة لقوته في الاذابة فان الماء السائل لا يوجد كمادة نقية في الطبيعة. لذلك فان حقيقة ما يسمى الماء ليس إلا هو عديد من المحاليل المائية ذات مختلف المكونات والتركيبات. أكثر الملوثات في الماء هي الاملاح المعدنية الذائبة، الغازات والمواد العالقة الغير مذابة مثل الطفلة والمواد العضوية.

في الجدول رقم (1) يقسم الماء طبقاً للمصدر والاستخدام، أو الخواص العامة.

جدول (1) بعض الخواص الطبيعية للماء

درجة الحرارة 5م	الكثافة جرام سم ³	الحجم النوعي سم ³ جرام	الجذب السطحي داين سم	ضغط البخار مليمت زئبق	اللزوجة سنتي بوايز
صفر	0.9982	1.00013	-	-	صلب
4	1.00	1.00	75.06	6.101	1.567
30	0.9957	1.0044	71.18	31.824	0.801
100	0.9584	1.0434	58.85	760	0.248

3- سلوك المواد المذابة

من ليس على المام بالعناصر الطبيعية ورموزها يرجع إلى البند (5) والعمودين الأول في الجدول (2).

جدول (2) تقييم وخواص المياه العامة

مكونات عادية اخرى	الغازات المذابة			اجمالي المواد للصلبة المذابة ملجرام/ لتر	
	CO ₂	H ₂ S	O ₂		
1- درجة ملوحة المياه					
عسر CaCO ₃ < 100ملجرام/ لتر عسر كربونات الكالسيوم أقل 1003 ملجرام/لتر				2000 >	أ- عذب
				10000 – 2000	ب- حمضي
				10000 <	ج- مالح
				20000 >	د- عسر
				2000 >	هـ- يسر
2- درجات المصدر					
	موجود	موجود	موجود	15000 – 5000	أ- ماء إنتاج الزيت
			موجود	40000 – 35000	ب- ماء البحر
			موجود	5000 – 300	ج- ماء نهر
	موجود	متغير	متغير	10000 –300	د- مياه الابار
3- درجة الاستخدام					
			موجود	متغير	أ- الحقن
			موجود	2000 –200	ب- للتبريد
		متغير	موجود	20000 – 5000	ج- مخلفات العمليات
		متغير	موجود	2000 – 1000	هـ- مخلفات منزلية

رغم ما قد يحدث إلا أنه ليس صحيحاً اعتبار معظم المواد الموجودة في المحلول كمركبات متحدة. تحليل الماء الذي يظهر تركيز الأملاح المذابة في الشكل الجزئي ليس إلا حذر مبني على حسابات لاتحادات فرضية. عادة تحليل الماء يوضح تركيز الايون.

الأملاح الغير معدنية يمكن اعتبارها موجودة في المحلول في شكل كايونات موجبة الشحنة (+) وان ايونات سالبة الشحنة (-) فمثلاً، عند اذابة بللورة من كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) في الماء فان البناء البللوري يختفي ويبدأ تكون الايونات



أن ايون كاتأوين جزئ كلوريد

جزئ كلوريد الصوديوم (NaCl) ثابت ومتعادل التكترونيا. مع الاذابة تفقد ذرة الصوديوم الكترون لذرة الكلور بذلك يصبح كليهما ايونات بسبب شحنتهما. وهذه الشحنات التي تصنف الايونات عن الذرات. وجود ايونات ذات شحنة تجعل المياه ذات قدرة على التوصيل الكهربى. الملح (NaCl) فى المحلول يزيد كذلك فى اللزوجة، والكثافة، والجذب السطحي. من هذا، نرى كيف أن خواص المياه تغيرت بفعل المواد المذابة فيها. عندما يذوب الماء كلوريد الصوديوم، فإن ذرات الأكسجين سالبة الشحنة لجزئ الماء تتجذب نحو ايون الصوديوم الموجب بينما الجانب الموجب لهيدروجين جزئ الماء يلتصق بايون الكلوريد. هذا الانجذاب يسمى التميؤ (Hydration) وهو قادر على مقاومة القوى التى تحاول إعادة تكوين بللورة الملح. واخيرا يصبح المحلول مشعبا بكلوريد الصوديوم اى أن حد الاذابة تم الوصول إليه حوالى 300 جرام من كلوريد الصوديوم سوف تذوب فى لتر واحد من الماء عند درجة حرارة 20° م (46° فهرنهايت) . فى حالة تبريد المحلول المشعب او تركيزه بالتبخير، فإن ايونات الصوديوم والكلوريد تبدأ فى الارتباط ويعاد تكون بللورات الملح التى يمكن رؤيتها. هذا السلوك موضح بالسهمين فى المعادلة السابقة بخصوص تأين كلوريد الصوديوم.

جدول (3) محتويات الماء المذابة لمادة:

الوزن المكافئ	الوزن الذري	الرمز الكيماوي	
1- الكاتيونات			
23	23	Na ⁺	الصوديوم
39.1	39.1	K ⁺	البوتاسيوم
20.00	40.1	Ca ⁺⁺	الكالسيوم
12.2	24.3	Mg ⁺⁺	المغنسيوم
27.9	55.8	Fe ⁺⁺	الحديد
27.5	54.9	Mn ⁺⁺	المنجنيز
68.7	137.4	Ba ⁺⁺	الباريوم
43.8	87.6	Sr ⁺⁺	الاسترونشيوم
9	27	Al ⁺⁺⁺	الالومنيوم
2- الآن ايونات			
35.5	35.5	Cl ⁻	الكلوريد
48	96.00	SO ₄ ⁼⁼	الكبريتات
30	60.00	CO ₃ ⁼⁼	الكربونات
61	61.00	HCO ₃ ⁻	البيكربونات
17	17	OH ⁻	الايدروكسيد
3- الغازات			
		O ₂	الأكسجين
		H ₂ S	كبريتيد الهيدروجين
		CO ₂	ثاني أكسيد الكربون

ملاحظة: تحاليل المياه تبين تركيزات الغازات المذابة في شكلها الجزئي.

أحيانا تحدث ترسيبات املاح فى بآبار الغاز عند دخول مياه التكوينات الجيولوجية (Formation Water) المشبعة بكلوريد الصوديوم إلى فتحة البئر حيث يتم تبريدها وتبخيرها مع تصاعد غاز - تزال الترسيبات بالمياه العذبة.

مثال آخر لسلوك الاملاح هو ذلك لكبريتات الكالسيوم $CaSO_4$. كثيرا من التكوينات الجيولوجية المنتجة تحتوى على بللورات من كبريتات الكالسيوم اللامائية ($CaSO_4$). مياه التكوينات الجيولوجية تذيب بعض من كمية هذا اللامائي طبقا لدرجة الحرارة، الضغط وتركيزات املاح اخرى مثل كلوريد الصوديوم. معدل الاذابة يتراوح ما بين 1.5 إلى 6 جرام فى اللتر.

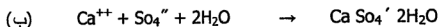
كلا من الضغط وكلوريد الصوديوم تزيد من كمية اللامائي الذى يذاب عند انخفاض الضغط مع تحرك مياه التكوينات نحو شق صخرى أو ثقب البئر، فان تركيز $CaCO_3$ (كما هو) يزيد حد الاذابة (عند انخفاض الضغط) حيث يتكون مجال صلب من $CaCO_3$.

يمكن توضيح التفاعل كالاتى:



أيون كبريتات أيون كالسيوم لا مائي

التر سبب عند انخفاض الضغط



جبس أو كبريتات كالسيوم مائية

عند هذه النقطة سيلاحظ أن أيون الكالسيوم Ca^{++} ، له شحنتين تكافؤ موجبة، بينما الصوديوم Na^{+} له واحدة فقط. أيون الكبريتات له اثنتين تكافؤ سالب، ولذا فان كل جزء من SO_4^{--} يمكن أن يتحد مع جزء واحد من Ca^{++} حيث يتكون الملح المتعادل. الايونات المركبة مثل SO_4^{--} التى تتكون من ذرتين أو أكثر لعناصر مختلفة تسمى الشق (Radical). الشق المركب ثابت حتى أن الاذابة فى الماء لا تسبب فصل الذرات المكونة للشق، وكل الشق يحصل على شحنته ليصبح أيون. جزء واحد من SO_4^{--} يحتاج إلى جزئين من Na^{+} لتكوين ملح كبريتات الصوديوم عالى الاذابة (Na_2SO_4).

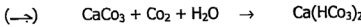
بالعودة إلى معادلة التفاعل السابقة التي تمثل ترسيب كبريتات الكالسيوم عند الضغط المنخفض، لاحظ أن الماء ليس له تدخل في هذه العملية. حيث يسود الجيبس أو كبريتات الكالسيوم ذات 2 جزئ ماء (Dihydrate) عند درجات حرارة أقل من 120° م (250° فهرنهايت) حيث يسود الراسب القشري في شكل كبريتات الكالسيوم في آبار الإنتاج. ملح كبريتات الكالسيوم اللامائي يمكن أن يرسب عند درجات الحرارة العالية كما في حالة الغلايات.

كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ هي ملح آخر الذي يسبب مشاكل رواسب قشرية (Desposits Orscales) أو عالق في عمليات الإنتاج. كيميائياً تكون $CaCO_3$ كمحلول وترسيبه هي عملية يجب أن يتعرف عليها العاملين في مجال الإنتاج.

$CaCO_3$ في الحالة الصلبه توجد في التكوينات الصخرية مع كثير من الأملاح المحتوية على الكالسيوم (الكلسية - Calcareous) معظم هذه ذات درجة اذابة منخفضة في المياه المتعادلة ولكن كربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) تذوب بسهولة في المياه المحتوية على ثاني اكسيد الكربون (CO_2).

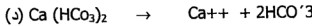
للأغراض العملية، إذابة كربونات الكالسيوم في الماء ذات علاقة مباشرة مع تركيز أو الضغط الجزئي لثاني أكسيد الكربون في المجال الغازي في حالة اتزان مع الماء (الضغط الجزئي - نسبة جزيئات ثاني اكسيد الكربون في الغاز × الضغط الكلي). اذابة وترسيب $CaCO_3$ يمكن توضيحها بالمعادلات الآتية:

* اذابة $CaCO_3$ بفعل CO_2 عند الضغط المرتفع



بيكربونات الكالسيوم

* تأين بيكربونات الكالسيوم المذابة في الماء

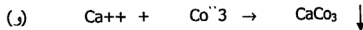


* تحلل البيكربونات وانطلاق CO_2 عند الضغط المنخفض



ايون كربونات

* ترسيب كربونات الكالسيوم الغير مذابة.



ايون الكربونات ايون الكالسيوم

فى تلك المعادلات تم ادخال شقين اثنين اضافيين أو ايونين مرتبطين HCO_3^- ، CO_3^{--} . معظم المياه الطبيعية تحتوى على البيكربونات HCO_3^- بنسبة كمية CO_2 الموجودة. لان CO_2 هو غاز، فانه يهرب بسرعة من الماء عند انخفاض الضغط وتحاليل الماء عادة لا تظهر CO_2 .

البيكربونات HCO_3^- (معادلة د) تقاوم لبعض الوقت فى الماء بعد انخفاض الضغط، ولكن جزء منها يتحلل بالتدريج طبقا للمعادلة (هـ). كلا من الحرارة والضغط المنخفض ينشطا المعادلة (هـ) نحو الاتجاه الأيمن، حيث يتكون ايون الكربونات CO_3^{--} الذى عندئذ يتفاعل Ca^{++} لتكوين CaCO_3 .

بينما اذابة $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ تكون مرتفعة إلى حد ما إلا أن اذابة CaCO_3 أقل من 0.05 جرام فى اللتر فى الماء الخالى من CO_2 . تتراكم ترسيبات القشور (Scale) من كربونات الكالسيوم فى معدات حقول البترول مثل وحدات المعالجة الحرارية (Heat Treaters)، ابار الحقن تحت التفريغ، وأماكن كثيرة أخرى.

4- تفاعلات التحلل بالماء : [Hydrolysis Reactions]

التفاعل الكيماوى الهام الذى يشمل الماء (فى شكل H_2O) هو تحلل غازات واملاح معينة بالماء. التحلل بالماء هو تفاعل كيماوى حيث يتفاعل المركب مع الماء لتكوين حامض، قلوى أو كليهما. مثل هذه التفاعلات تغير الحموضة أو القلوية للمحلول وبالتالي استعداده لترسيب القشور (Scales)، تاكل المعادن، وتغيير كيماويات أخرى. المادة التى تذوب فى الماء لتوليد ايونات الايدروكسيد (OH^-) أو ايونات الكربونات (HCO_3^-) تسمى المادة القلوية والمحلول يسمى القلوى أو القاعدى. القلويات تعادل الأحماض أمثلة للقلويات هى:

1- الامونيا NH_3 (ايدروكسيد الامنيوم هو NH_4OH)

2- ايدروكسيد الصوديوم NaOH (صودا كاوية)

3- كربونات الصوديوم Na_2CO_3 (الصودا أش)

4- بيكربونات الصوديوم NaHCO_3 (بيكنج باوذر)

الأحماض هى المواد التى تزيد تركيز ايون الهيدروجين (H^+) عند اذابتها فى الماء ولها القدرة على معادلة القلويات وبعض الأحماض المألوفة هى:

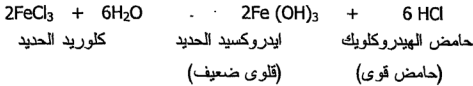
1- حامض الهيدروكلوريك HCl (حامض Muriatic)

2- حامض الكبريتيك H_2SO_4

3- حامض الاسيتيك CH_3COOH

4- حامض الكربونيك H_2CO_3 (CO_2 فى الماء)

القلويات والأحماض تتفاعل لتكون الأملاح التى يمكن أن تكون متعادلة، قلوية أو حامضية (عند الإذابة). الملح المتعادل NaCl يتكون بتفاعل قلوئى قوى مع حامض ضعيف وعند الإذابة فى الماء تنتج محلول قلوئى. مثال ذلك كربونات الصوديوم (الصودا آش) التى تتكون بتفاعل NaOH وهو قلوئى قوى مع H_2CO_3 حامض الكربونيك وهو حامض ضعيف. الأملاح الحامضية تتحلل فى الماء لتكوين فى الماء لتكوين حامض قوى وقلوئى ضعيف الذى تكونت منهم اصلا هذه الأملاح الحامضية. الاتى مثال



5- محلوليات اطء الموجهة بالتحاليل:

تحليل المياه اظهرت تركيزات المكونات الرئيسية الموجودة فى عينة الماء عند عمل التحليل المعملى. تتم عدة اختبارات تحليلية لتعيين تركيز الايونات المذابة الموجودة عادة. التحاليل الروتينية تمكن من تعيين أكثر من 99% بالوزن من المواد الموجودة فى المحلول.

الجدول (3) يوضح بيان المكونات المذابة الموجودة غالبا فى الماء التى أظهرتها التحاليل المعملية. يلاحظ أن هذه المكونات تنقسم إلى ثلاث مجموعات هى:

1- الكاتايونات موجبة الشحنة.

2- الآن ايونات سالبة الشحنة.

3- الغازات

كل الكاتايونات هي عناصر معدنية وكل الآن ايونات عناصر غير معدنية أو مجموعات من عناصر غير معدنية (Radicals). هذه المواد توجد في المحلول كأيونات لها شحنة كهربية.

بالإضافة إلى المادة المذابة والغازات المذابة في عينة الماء، فقد أظهرت تقارير تحليل كثيرة إجمال الكمية الغير مذابة الموجودة. وهذه كانت أجسام صغيرة التي كانت عالقة في الماء عند اخذ العينة. الجدول (4) يوضح أنواع المواد الغير مذابة الموجودة عادة في مياه حقول البترول.

جدول (4) المواد العالقة والعضوية الموجودة في الماء:

مواد غير عضوية غير مذابة	مواد عضوية
كربونات وكبريتات الكالسيوم طفلة رمال أو كوارتز أكسيد حديد ، مغنسيوم، ألومنيوم سلفيد الحديد (Iron sulphide) كبريتات الباريوم سيليكات (وهذه يمكن أن تكون عالقة أو مذابة في شكل SiO_2)	البكتريا، الخمائر، الطحالب ، البروتوزوا، نباتات متحللة تانين (Tannins) من الأخشاب مواد صابونية وبلمرات زيوت

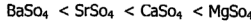
6- بعض خواص الكاتايونات المعدنية وأماحها

كلا من الكاتايونات الموضحة في الجدول (3) يمكن في الظروف المناسبة أن تتحد مع أي من الآن ايونات لتكوين الملح. عند حدوث الاتحاد فإن إجمالي عدد الشحنات المكافئة الموجبة (+) للكاتايونات يجب أن تساوى تماماً إجمالي الأيونات السالبة (-) المكافئة. فمثلاً، أيون صوديوم واحد (N^+) له تكافؤ يساوى واحد يمكن أن يتحد مع أيون كلوريد (Cl^-) تكافؤه واحد لتكوين ملح ($NaCl$). ويلزم عدد اثنين أيون من الصوديوم ($2Na^+$) لايون واحد من الكبريتات (SO_4^{--}) لتكوين Na_2SO_4 . يلزم أيون واحد فقط له تكافؤ مزدوج مثل أيون (Ca^{++}) (Divalent) لواحد فقط من أيون SO_4^{--} لتكوين ملح $CaSO_4$. يتحد اثنين من أيونات الألومنيوم (Al^{+++}) مع ثلاث أيونات من SO_4^{--} لتكوين $Al_2(SO_4)_3$ وهكذا.

أكثر من 45 ملح ممكنة من الجدول (3) والتي يكون لها خواصها الكيميائية والطبيعية الخاصة بها. ويمكن ذكر الملاحظات الآتية.

1- كل الأملاح العادية للصوديوم والبوتاسيوم (Na) ، (K) شديدة الذوبان في الماء أملاحها من الكلوريدات والكبريتات تكون متعادلة ولكن الكربونات والبيكربونات تكون قلوية.

2- أملاح الكوريد لكل من Ca ، Mg ، Ba و Sr تكون مذابة في الماء ، ولكن محاليتها من املاح الكبريتات تختلف كالآتي:



← أعلى → أدنى

أملاح الكربونات والايديروكسيد لكل من Ca ، Mg ، Ba و Sr كلها ذات إذابة منخفضة في الماء مع $\text{Mg}(\text{OH})_2$ الأقل إذابة في الماء المتعادل الغير حامضي.

3- كلوريدات وكبريتات الحديد، المنجنيز والالومنيوم تكون مذابة في الماء ومحاليتها تكون حامضية جدا وأملاحها العادية الأخرى (الكربونات ، الايدوكيدات ، السلفيدات ... الخ) لها إذابة منخفضة في الماء ولكنها تذوب في الأحماض .

خواص المياه التي تلحد بالتحاليل:

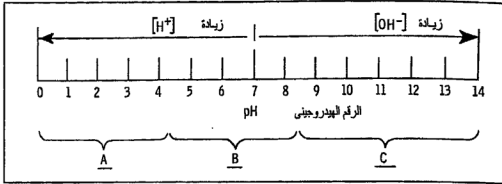
وجود مادة مذابة أو عالقة بكميات مختلفة بسبب ظهور نوعيات معينة للماء والتي تقاس كالصفات الآتية:

1- الحموضة: هي القدرة على معادلة المادة القلوية، وعادة تكون بسبب ثاني اكسيد الكربون، الأحماض العضوية، الأحماض المعدنية أو تحلل الأملاح الحامضية.

2- القلوية: القدرة على معادلة الاحماض عادة بسبب ايونات البيكربونات (HCO_3^-)، الكربونات (CO_3^{2-})، ايونات الايدروكسيد (OH^-).

3- الرقم الهيدروجيني PH : وجود نشاط ايون الهيدروجين (H^+) الحموضة، القلوية ، الرقم الهيدروجيني هي ذات علاقة مرتبطة ببعضها وهي هامة بالنسبة لقدرة الماء على احداث التآكل، والترسيبات القشرية (Scales) ومشاكل اخرى.

التعبير (pH) مشتق من الكلمة الألمانية Potenz اي القوة power ورمز الهيدروجين (H) القيمة الرقمية للرقم الهيدروجيني (pH) هي مؤشر لكثافة الخواص الحامضية أو القلوية للماء (ليست القدرة الكمية على أحداث التعادل). الشكل (2/2) يوضح مقياس قيمة (pH) كما يستخدم على جهاز قياس الـ (pH)



شكل (2/2) توزيع قيمة الرقم الهيدروجيني والمناطق الثلاث للقلوية

في حالة الماء النقي عند رقم هيدروجيني ($PH = 7$)، فإن كلا من تركيزات أيون الهيدروجين وأيون الأيدروكسيد متساويين حيث يقال أن المحلول متعادل (Neutral). المحاليل الحامضية لها رقم هيدروجيني (PH) أقل من (7) مع زيادة الحموضة ينخفض الرقم الهيدروجيني. المحاليل القلوية لها رقم هيدروجيني أعلا من 7 ومع زيادة القلوية حيث يزداد الرقم الهيدروجيني والعكس صحيح.

(الموضح في الشكل (2) هو ثلاث مناطق للرقم الهيدروجيني (PH) وهم (A) ، (B)، (C). المنطقة (A) هي من رقم هيدروجيني 2، 4 وإلى الأدنى حيث القلوية تكون صفر. التركيزات العالية من CO_2 يمكن أن تدفع الرقم الهيدروجيني للمياه الخالية من الأملاح المعدنية إلى أسفل نحو هذا المجال. المحاليل المائية للأحماض العضوية مثل حامض الفورميك والاسيتيك التي تستخدم أحيانا في تحميض الآبار (Well acidizing)، تنتج قيم رقم هيدروجيني من 1 إلى 2، بينما محاليل الأحماض القوية مثل 10% من حامض الهيدروكلويك (HCl) هي ذات رقم هيدروجيني أقل من واحد. محاليل عادم حامض الهيدروكلوريك من معالجة تنشيط وتقوية البئر تكون ذات قيمة رقم هيدروجيني ما بين 2 إلى 2.5. عينة الماء ذات رقم هيدروجيني أقل من 4 يمكن اعتبارها ملونة حيث أن المياه الطبيعية لن تكون بهذه الدرجة من الحموضة. كل المياه ذات الرقم الهيدروجيني المنخفض تعتبر عدوانية بالنسبة للصواب. معظم المياه الطبيعية تقع في المجال للرقم الهيدروجيني الموضح في المنطقة (B) من الشكل (2/2). قلوية البيكربونات (HCO_3^-) تزيد عن هذا المجال للرقم الهيدروجيني (4.2 إلى 8.3)

وحموضة CO_2 (ثاني أكسيد الكربون) الحر تنخفض. حيث أن CO_2 يتطاير فإنه يهرب بسرعة من الماء وبذا يزداد الرقم الهيدروجيني للماء. هذا التأثير له شعبتين هامتين.

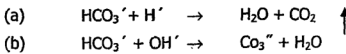
أ- العدوانية للتآكل تميل إلى الانخفاض وراسب الكربونات (Carbonate Scales) يزداد حدوثه مع فقد CO_2 وزيادة القلوية.

ب- في حالة عدم استخدام طرق خاصة لأخذ العينات لمنع الفقد فسي CO_2 ، فإن تركيز البيكربونات (القلوية) والرقم الهيدروجيني (PH) المبين بتحليل المياه لا تعكس بدقة المكونات الأصلية للمياه.

المنطقة (C) في الشكل (2) هي مجال أعلا قلوية. ما بين 8.2 إلى أعلا قليلا من 12 فإنه يوجد في المحلول كلا من أيونات البيكربونات والكربونات (HCO_3^-)، بعض المياه الطبيعية لها رقم هيدروجيني في النهاية السفلى لهذا المجال. ولكن قلوية الكربونات CO_3^{--} عادة تكون نتيجة تحلل البيكربونات HCO_3^- . ظهور CO_3^{--} مع ترسيب قشور CaCO_3 يحدث عند إزالة الهواء من ماء البحر بواسطة غاز أو بالتفريغ. ينتج موقف مشابه عند استخدام الماء ذو القلوية العالية في نظم التبريد. الماء ذو القلوية العالية للبيكربونات يفقد CO_2 ويميل إلى تكوين رواسب قشرية من CaCO_3 (Scales)، وذلك عند التسخين في وحدات المعالجة الحرارية (Heat Treaters) أو عادة عند دخوله إلى أبار الشحن الجوفي تحت التفريغ.

عند رقم هيدروجيني أعلا من 12 تقريبا تظهر القلوية بسبب وجود أيونات الأيدروكسيد الحرة (OH^-). مثل هذه القلوية العالية يتم الوصول إليها في مياه صرف الغلايات (Boiler Blow Down) وكذلك عند إضافة الصودا الكاوية إلى سوائل الحفر كمثال. عند ظهور (OH^-) في تحاليل المياه فإن HCO_3^- يكون صفر لان كلا من الأيونين يتفاعلا.

قدرة الدري (Buffer) هي خاصية أخرى للماء مرتبط بالقلوية. المحاليل التي تقاوم التغير في الرقم الهيدروجيني عند إضافة أحماض أو قلويات تسمى محاليل الدري (Buffers solutions). التركيز العالي من البيكربونات يمكن أن يسبب تأثير الدري. أيون HCO_3^- يتفاعل مع إما حامض قوى أو قلوى قوى (وبذا يعمل على إعاقة الرقم الهيدروجيني) كما هو موضح في المعادلات الآتية:



قلوى

بسبب التفاعل (b) فان ايونات البيكربونات وقلوية الايدروكسيد لا توجد فى المحاليل المخففة.

الملوحة : Salinity

يستخدم مصطلح الملوحة لتصنيف المحتوى من الأملاح الذائبة فى الماء. ملوحة الكلوريد تبين التركيز الكلى للكلوريد ، (Cl⁻) الموجود فى الماء . قيمة الملوحة تكون مرتفعة فى المياه شديدة الملوحة (Brine).

الأملاح الكلية الذائبة (TDS- Total Dissolved Solids)

هى مجموع كل الايونات الذائبة (الكاتايونات + الآن ايونات) الموضحة نتيجة التحاليل. يتم تحديد الأملاح الكلية الذائبة TDS بالتبخير حيث يتم التسخين والتبخير الحذر لحجم صغير من الماء (حوالى 50 إلى 100سم³) ثم وزن المتبقى من الملح الذى تم تجفيفه. النتائج تكون بالمليجرام/ لتر أو بالجزء فى المليون. الأملاح الكلية الذائبة (TDS) التى يتم تعيينها بالتبخير هى عادة اقل من الأملاح الذائبة بجميع الايونات التى يتم تحديدها بالتحاليل بسبب الفقد بالبخر.

الكثافة: (Density)

الوزن لوحدة الحجم يعبر عنه بالجرام فى اللتر، بالرطل فى الجالون، الكيلو جرام فى المتر المكعب... الخ.

الجاذبية النوعية (الثقل النوعى) Specific Gravity

نسبة كثافة الماء الجارى اختباره إلى كثافة الماء النقى (حيث لا توجد أملاح مذابة) عند درجة حرارة معينة. لكونها نسبة فان الثقل النوعى ليس له وحدات مثل جرام/ لتر... وهكذا. الثقل النوعى يتم عادة قياسه بجهاز المسيل لقياس الثقل النوعى للسائل - الهيدروميتر (Hydrometer) . الهيدروميتر أو المسيل يطفو عند اعماق مختلفة فى حجم من الماء الجارى اختباره حيث يتم قراءه قيمة الثقل النوعى على ذراع مدرج عند سطح الماء. هذه الاجهزة عادة تكون مدرجة عند 4° م حيث تكون كثافة الماء النقى هى واحد تماما. فى حالة درجة حرارة (الماء الجارى اختباره اكبر من 4° م، فان درجة الحرارة المقاسة يتم تسجيلها كالاتى:

$$\text{الثقل النوعى عند } \frac{25}{4}^{\circ}\text{م} ، \frac{20}{4}^{\circ}\text{م} \dots \text{الخ}$$

الأملاح الكلية المذابة تزيد من كثافة الماء وبالتالي الثقل النوعي. نظرا لأن كمية الزيادة تختلف باختلاف الأملاح، فإن قيم الكثافة أو الثقل النوعي لا يمكن استخدامها مباشرة كمقياس للأملاح الكلية المذابة. ولكن المعادلة التالية توفر تقريبا بدقة مناسبة لتقدير الأملاح الكلية المذابة في مياه حقول البترول ذات ملوحة 10 إلى 150 جرام/ لتر (10000 إلى 150000 ملجرام/لتر أو جزء في المليون).

الأملاح الكلية المذابة (TDS) بالجرام/ لتر = (الثقل النوعي - 1) $\times 1380$

الثقل النوعي (Sp.Gr) = 1 + $\frac{\text{الأملاح الكلية المذابة (جرام/ لتر)}}{1380}$

المواد الصلبة العالقة: (Total suspended solids)

وزن المواد الصلبة العالقة الغير مذابة التي يتم ترشيحها من حجم معلوم من الماء، تقم بالمليجرام/ لتر. تستخدم مرشحات من غشاء البلاستيك للاختبار والتي تقوم بحجز المواد الصلبة أكبر من 0.45 ميكرومتر (ميكرون أو ميكرومتر) وهي تسمى مرشحات (Millipore)، وتستخدم مادة لتعيين إجمالي المواد الصلبة العالقة (Total suspended solids-TSS)

العكارة: (Turbidity)

العكارة هي خاصية بصرية متعلقة بامتصاص وتشتت الضوء في الماء. هذا القياس التجريبي يوفر رقم الذي تتأثر قيمته بكمية ونوع المواد العالقة. التركيز الحقيقي للمواد العالقة لا يتم تحديده وعموما لا توجد علاقة معتمدة بين قراءات العكارة ووزن المواد الصلبة العالقة. ولكن، اختبار العكارة سهل عمله باستخدام أجهزة قياس العكارة والتغير في العكارة عادة يعطى مؤشر للتغير في نوع أو كمية المواد الصلبة العالقة.

جهاز قياس العكارة (Turbid meter) الدقيق وسهل الاستخدام موضح كمخطط في الشكل (2/3) كمثال للاستخدام حيث أن هذا الجهاز يمكنه استشعار تسرب المواد الصلبة العالقة من خلال لمياه المرشح التي تم ترشيحها.

الأكسجين الحيوي المطلوب: (Biochemical Oxygen Demand- BOD)

هو كمية الأكسجين المذاب اللازمة أثناء تثبيت المواد العضوية القابلة للتحلل البيولوجي بفعل المعالجة البيولوجية الهوائية.

الأكسجين الكيماوى المطلوب: (Chemical Oxygen Demand- DOD)

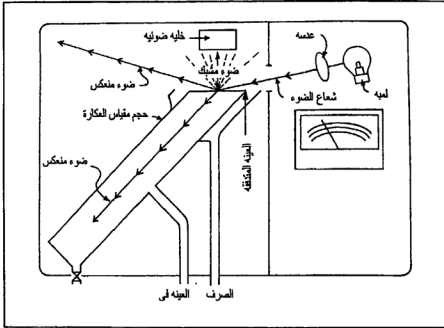
كمية الأكسجين المستهلك أثناء اكسدة الكيماوية للمادة العضوية فى ظروف مختلفة. تستخدم القيمة لرصد مخلفات المصنع والتنفقات ولكن لا تظهر مباشرة كمية المادة الكربونية أو كمية المواد العضوية القابلة للتحلل والاكسدة البيولوجية.

8 - وحدات التركيز: [Units of Concentration]

فى تحاليل المياه تستخدم عدة تعبيرات أو وحدات للتعبير عن التركيزات للمواد المذابة أو العالقة فى تقارير تحليل المياه. القائمين على عملات إنتاج زيت البترول يجب تفهمهم معنى هذه الوحدات وكيفية استخدامها للمقارنة والحسابات.

الجدول (5) يوضح الوحدات السبع العادية للتركيز، الرمز، ووصف مختصر لكل.

(1)، (2) الوحدة المفضلة لتعيين وزن كل من المكونات بالنسبة لوحدة الحجم للماء هو الملجرام/ لتر. ولكن الجزء فى المليون مازال يستخدم وخاصة لتعيين تركيز الأكسجين المذاب وكبيريتيد الهيدروجين (H_2S) المذاب.



شكل (2/3) مخطط جهاز قياس العكارة

جدول (5) وحدات التركيز لمكونات الماء:

الوصف	الرمز	الوحدة
عدد المليجرامات من المادة فى كل لتر من الماء	مليجرام/ لتر	(1) مليجرام/ لتر
يساوى تقريبا مليجرام/ اللتر جزء فى المليون = النقل النوعى ملجرام/ لتر للماء	جزء فى المليون	(2) جزء فى المليون
ملجرام/ لتر الوزن المكافئ	Meq/ L	Mill equivalent/ (3) Litre
جزء فى المليون الوزن المكافئ	e.p.m	Equivalent Per (4) Million المكافئ فى المليون
ملجرام / لتر $\times 17.1$	gpg	(5) الحبة الجالون Grain Per Galoon
ملجرام/ لتر من تحاليل المياه للايون $\times 50$ الوزن المكافئ للايون من جدول (3)	ملجرام/ لتر مقيم CaCO_3	(6) مكافئ كربونات الكالسيوم
جرام/ 100 سم ³ أو مليجرام/لتر 10000	الوزن %	(7) نسبة الوزن

لأغراض كثيرة يمكن استخدام كلا من ملجرام/ لتر، جزء من المليون. فى حالة المياه ذات الملوحة المنخفضة والتي لها نقل نوعى قريبا من واحد، فان الخطأ يكون صغير لأن كثافة الماء هى واحد كيلو جرام/ لتر (أو مليون مليجرام/لتر). لذلك فان واحد ملجرام فى واحد كيلو جرام هو جزء فى المليون بالوزن فى المياه ذات الملوحة

المنخفضة. يمكن حساب العلاقة الدقيقة بين جزء في المليون ومليجرام/ لتر لاي مياه وذلك بأخذ الثقل النوعي (Sp.G) في الاعتبار (انظر الجدول رقم 5).

(3) أحد الوحدات الهامة جدا للتركيز والتي لا يتم فهمها بسرعه هي الملى المكافئ فى اللتر (Mill equivalent/ L). ولكنها فى الواقع بسيطة. بالاشارة إلى الجدول (3)، يلاحظ أن كل كاتايون وأن أيون له وزن ذرى معين أو وزن شقى (Radical Weight) ينسب إليه. بالنسبه لايونات العنصر الواحد، لكل الكاتايونات وأيون الكلوريد فان قيم الوزن الذرى هي أوزان مستقلة للعنصر. أوزان العنصر مبينه على مقياس أن ذرة الكربون 12 لها وزن 12 تماما. أوزان العناصر الأخرى تقارن بهذا المقياس اى أن الوزن الذرى للبيوتاسيوم هو 39.1 والذى هو:

$$\frac{391}{12} \text{ أو } 3.258 \text{ ضعف وزن الكربون.}$$

الشق الكيماوى (Radicals) مثل الكبريتان، البيكربونات، الكربونات هو مجموع الأوزان الذرية للعناصر المكونة للشق. فمثلا، الوزن الذرى القياسى للاكسجين O، هو اقل قليلا من 16 والوزن الذرى القياسى للهيدروجين هو اكبر قليلا من واحد. لذلك وزن شق ايون الايدروكسيد (OH) هو 17 كما فى الجدول 3. الأوزان المكافئة الموضحة فى الجدول (3) هي الأوزان الذرية أو الأوزان الشقية (Radical Weights) مقسومة على عدد تكافؤات العنصر أو الشق. فمثلا، تكافؤ الصوديوم هو واحد (يبين بالرمز +) وزنه الذرى ووزنه المكافئ كلاهما بنفس القيمة عندما يكون تكافؤ الايون (2) أو أكثر، فان الوزن المكافئ يصبح 2/1 أو 3/1 أو كسر آخر للوزن الذرى أو الوزن الشقى كما هو ملاحظ فى الجدول (3) المكافئ الملى (Milliequivalent) لاي ايون أو ملح هو الوزن المكافئ مقسوما على 1000.

من الجدول (5) يلاحظ أن الملى المكافئ (أو المكافئ الملى) فى اللتر، لاي ايون هو ببساطة عدد المليجرامات فى تركيزات اللتر (الذى توضحه تحاليل المياه) مقسوما على الوزن المكافئ لهذا الايون (من جدول 3).

فمثلا 1000 ملجرام/ لتر لايون الكالسيوم Ca^{++} يساوى

$$\frac{1000}{20} \text{ أو } 50 \text{ ملى مكافئ لايون الكالسيوم } \text{Ca}^{++}$$

وبالمثل، 1000 ملجرام/ لتر لشق الكبريتات "SO₄" يساوى

$$\frac{1000}{48} \text{ أو } 20.8 \text{ مللى مكافئ/ لتر لـ "SO}_4$$

عدد المللى المكافئ فى اللتر لكل ايون المبين فى تحليل المياه، عادة يتم توضيحه على طول عامود بيانات الملجرام/لتر. السبب فى بيان المللى المكافئ فى اللتر هو أن وحدة التركيز هذه مفيدة فى عمل حسابات كيمائية معينة مثل احتمال الترسيبات (Scale Prediction) فمثلاً، نفترض أن تحاليل المياه أظهرت أنه لكل من Ca⁺⁺، SO₄⁼⁼ 1000 ملجرام/ لتر والمطلوب معرفة كمية كبريتات الكالسيوم فى الماء (CaSO₄). المللى المكافئ لكل من تلك الايونات هو 50 للكاسيوم، 20.8 لشق الكبريتات كما تم حسابه سابقاً.

رغم أن تركيزات Ca⁺⁺، "SO₄ مقيمة بالملجرام/ لتر هى متساوية، فإنه يلاحظ أن تركيز "SO₄ بالمللى مكافئ/ لتر اقل من مللى مكافئ/ لتر لـ Ca⁺⁺. فى هذه الحالة، اقصى تركيز مقيم بالمللى مكافئ/ لتر لـ CaSO₄ يحدد بـ ولا يزيد عن المللى مكافئ/ لتر لـ "SO₄. لذلك، تركيز CaSO₄ فى هذا الماء تحديداً يؤخذ كـ 20.8 مللى مكافئ/ لتر.

عندما يكون المللى مكافئ/ لتر لـ Ca⁺⁺ فى تحليل المياه اقل من ذلك لشق الكبريتات "SO₄، فإن المللى المكافئ/ لتر لـ CaSO₄ يساوى لـ المللى المكافئ/ لتر لـ Ca⁺⁺.

لترجمة 20.8 مللى مكافئ/ لتر لـ CaSO₄ فى المثال السابق عودة إلى ملجرام/ لتر أو جزء فى المليون، فإن الوزن المكافئ يجب معرفته. وهذا يمكن تحديده بسهولة بالإشارة إلى الجدول (3) للأوزان المكافئة لـ Ca⁺⁺، "SO₄ وإضافة الرقمين

$$20 \quad + \quad 48 \quad = \quad 68$$

الوزن المكافئ لـ Ca⁺⁺ الوزن المكافئ لـ "SO₄ الوزن المكافئ لـ CaSO₄

$$\frac{\text{ملجرام/ لتر}}{\text{الوزن المكافئ}} = \text{مللى مكافئ/ لتر} \quad \text{أو} \quad \text{الوزن المكافئ} = \text{ملجرام/ لتر} \times \text{مللى مكافئ/ لتر}$$

$$\text{و } 1414 = 68 \times 20.8 \text{ ملجرام/ لتر لـ CaSO}_4$$

ملى مكافئ/ لتر سيتم استخدامه فى التنبؤ بحدوث الترسبات فى الفصل (2)،
(4)، (5) نادرا ما تستخدم المكافئات بالمليون والحبات فى الجدول فى التقارير الحديثة لتحاليل المياه.

(6) مكافئ كربونات الكالسيوم CaCO_3 مازال يستخدم فى حسابات ازالة العسر من المياه وهو الوحدة القياسية لتقدير القلوية والعسر.

أ- العسر هو خاصية المياه التى كانت فيما سبق قياس لكمية الصابون اللازمة لانتاج الرغراى فى عمليات التنظيف مثل غسيل الأطباق أو الاستحمام. بالعودة إلى الجدول (2) يلاحظ أن الملوحة المنخفضة للمياه العذبة (مثل مياه الاستخدام المنزلى أو كميات يُريد أو مياه تغذية الغلايات فى الاستخدامات الصناعية) تقسم كمياه عسر أو مياه يسر طبقا لدرجة العسر المقيمة كـ CaCO_3 . القيمة الكلية لعسر المياه كـ CaCO_3 يتم حسابها من تحاليل المياه بتحويل الملجرام/ لتر لكل من Ca^{++} ، Mg^{++} ، F^{++} إلى المكافئ CaCO_3 بطريقة الحساب الموضحة فى الجدول (5) واخذ المجموع. العسر الكلى مقيم ككربونات الكالسيوم $\text{CaCO}_3 - \text{Ca}^{++}$ مقيم CaCO_3 (B). قلوية الماء تكون نتيجة وجودة أيونات HCO_3^- ، CO_3^{--} أو OH^- . فى معظم المياه الطبيعية يوجد فقط أيونات HCO_3^- ، CO_3^{--} وكمية صغيرة من (OH^-) . يتم حساب القلوية الكلية مقيمة CaCO_3 بتحويل أيونات القلوية إلى المكافئ لها من CaCO_3 وإضافة قيم CaCO_3 . فى حالة وجود كلا من HCO_3^- ، CO_3^{--} ، فإن القلوية الكلية هى مجموع HCO_3^- (مقيم CaCO_3) + CO_3^{--} (مقيم CaCO_3). فى حالة وجود CO_3^{--} ، OH^- (نادرا) فإن القلوية الكلية هى مجموع CO_3^{--} (مقيم CaCO_3) + OH^- (كـ CaCO_3)

أمثلة لحسابات العسر الكلى والقلوية الكلية موضحة فى المثال الثانى:

مثال لحسابات تحليل البيان وتفسيراتها:

الجدول (6) يوضح نتائج الاختبارات التحليلية من اربع عينات للمياه. البيانات سيتم استخدامها لتوضيح كيف أن تحاليل المياه يمكن استخدامها لحسابات وارتباطات معينة .

الجدول (2/6) مثال لتحليل المياه

(4) العينة		(3) العينة		(2) العينة		(1) العينة		الايون
مياه منتجة	مياه التكوينات (قطري)	مياه البحر	مياه عذبة	ملحورام/لتر	ملحورام/لتر	ملحورام/لتر	ملحورام/لتر	
على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	على مكافئ/لتر	
1241.00	28.543	31.602	484.5	11.144	5903	1364	Na ⁺	
-	-	-	-	-	0.2	8	K ⁺	
700.5	14.010	18.662	23.2	464	5.1	101	Ca ⁺⁺	
202.5	2.470	2.838	111.00	1.350	2.3	28	Mg ⁺⁺	
-	-	-	-	-	0.1	3	Fe ⁺⁺	
-	-	-	-	-	-	صفر	Ba ⁺⁺	
-	-	-	-	-	-	صفر	Sr ⁺⁺	
2126.8	75.5	89.499	562.1	19.9	63.8	2265	Cl ⁻	

9.00	432	8.5	410	54.4	2.6	0.5	24	SO ₄
8.2	502	10.1	617	2.5	149	2.7	165	HCO ₃
-	صفر		صفر	-	صفر	-	صفر	CO ₃
-	صفر		صفر	-	صفر	-	صفر	OH
-	121.457		143.559	-	35.607	-	3955	TDS
-	1.088		1.104		1.026	-	1.003	قل
-	7.4		6.2		7.8	-	7.9	PH
-	-		-			-	6.9	عدد PHS
-	-		-		3.8	-	2.1	O ₂
-	190		139		-	-	صفر	H ₂ S

1- العينة رقم (1) تم اخذها من بئر ضحل (35 متر) في تربة رملية طفلية كان الغرض من استخدام المياه هو لنظم التبريد وتغذية الغلاية في مصنع لتصنيع الغاز. تم قياس المحتوى من الأكسجين والرقم الهيدروجيني (PH) للماء عند رأس البئر أثناء جمع العينة.

كان المصق على العينة رقم (1) يشير أنها مياه عذبة، ولكن من مراجعة تحليل المياه، فإن ماء البئر يصنف كمياه حمضاء (Brakish)، راجع الجدول رقم (2). كذلك اظهرت التحاليل أن غالبية المكونات المذابة هي NaCl. الماء لا يحتوى على (OH⁻) أو (CO₃²⁻) ولذلك فإن القلوية ترجع كلية إلى 165 ملجم/ لتر . للبكربونات (HCO₃⁻) نقيم القلوية للمكافئ من CaCO₃ تم حسابه لهذا الماء كالآتى: أن القلوية الكلية كـ $CaCO_3 \times 165 = \frac{50}{61} \times 135$ ملجم/ لتر لهذا الحساب تم اخذ تركيز البكربونات من تحليل المياه (HCO₃⁻ 3) والوزن المكافئ للبكربونات (HCO₃⁻ 3) من الجدول (3).

ثم حساب العسر لتعيين قدرة اليسر (Softening) للماء اللازم في حالة استخدام الماء لتغذية الغلاية كالآتى:

العسر الكلى كـ $CaCO_3 = Ca^{++} + Mg^{++} + Fe^{++}$ مقيمين كـ CaCO₃ أو بالنسبة للعينة (1).

$$CaCO_3 = (101 \times \frac{50}{20}) + (28 \times \frac{50}{12.2}) + (3 \times \frac{50}{27.9}) = 573 \text{ ملجم/ لتر مقيم كـ } CaCO_3$$

لاحظ أن تحليل العينة رقم (1) أن كلا من قيمة الرقم الهيدروجيني PH ، وقيمة الرقم الهيدروجيني للتشبع (PH_s) موضحين. كما تم قياس الرقم الهيدروجيني الحقيقى عند رأس البئر أثناء اخذ العينة. تم حساب قيمة PH_s بعد تمام عمل التحاليل. PH_s هو الرقم الهيدروجيني للتشبع، أى الرقم الهيدروجيني النظرى للماء وذلك فى حالة تشبعه تماما بكربونات الكالسيوم CaCO₃. سيتم مناقشة حسابات لتقدير استعداد المياه لترسيب كربونات الكالسيوم فى الفصل الثانى بالتفصيل.

بالنسبة للعينة رقم (1) كان الرقم الهيدروجيني الحقيقى (PH) أعلا من الرقم الهيدروجيني للتشبع (PH_s) عند 50° م وهذا يبين أن ترسيبات قشور CaCO₃ احتمال حدوثها فى حالة استخدام هذه المياه فى مصنع الغاز كما كان مخططا.

بناء على تحليل المياه والحسابات السابقة، فإن الشركة المسؤولة عن إدارة المياه فى المصنع الجديد استنتجت أن ماء البئر غير مناسب للغرض المطلوب للأسباب الآتية:

أ- العسر العالى:

تكاليف إزالة العسر للماء (إزالة أيونات العسر) كانت عالية ذلك لأن العسر كان يلزم خفضه من 373 ملجرام/ لتر ك CaCO_3 إلى قريبا من الصفر للاستخدام فى تغذية الغلاية.

ب- ترسيب القشور (Scale precipitation)

ترسيب القشور من كربونات الكالسيوم فى الخطوط والمبادلات الحراية كان مؤكدا حتى فى حالة استخدام المياه الخامة فى مرة واحدة (One Through). منع حدوث الترسيبات سيكون صعبا وخاصة فى حالة تركيز المياه فى برج التبريد بمعامل 3 كما هو مخطط اصلا.

ج- مشاكل التآكل والبكتريا:

وجود الأكسجين المذاب والحديد فى الماء عند رأس بئر الإنتاج أظهرت أن تآكل طلمبة البئر والمواسير سيكون حادا والتراكم البكتيرى (Fouling) محتمل. تم استخدام مصدر مياه سطحى بديل والتغاضى عن هذا المصدر

العينة رقم (2) ، (3) ، (4):

وهذه كانت تحاليل للمياه من عملية فيض المياه. عينة مياه البحر رقم (2) تم حقنها فى خزان إنتاج البترول المحتوى على مياه فى التربة الحاملة للخران بالمكونات الموضحة فى العينة رقم (3). والعينة رقم (4) كانت عينة الماء المنتجة من بئر الزيت.

مياه البحر التى تستخدم فى عملية الفيض (Flooding) كانت تحتوى على أكسجين مذاب ولذلك اعتبرت انها عدوانية. مصممو معدات مياه الفيض (water Flood) وضعوا إنشاء برج لتجريد الغاز وذلك لإزالة الأكسجين حتى مستوى 0.2 ملجرام لتر واستخدام مادة السلفيت لخفض الأكسجين المتبقى إلى اقل من 0.05 ملجرام لتر (السلفيت - SO_3). الحسابات التى تم عملها بتحليل المياه من نتائج التحاليل فقط،

أظهرت أنه أثناء عملية تجريد الغاز (Gas Stripping) لإزالة الأكسجين فإن قلوية مياه البحر سوف تزداد وأن الرقم الهيدروجيني سوف يرتفع من الأصلي 7.8 إلى 8.3 أو 8.4 بسبب وجود CO_2 نتيجة تحلل HCO_3^- . ولكن بعد ذلك ثبت أن الغاز الذي تم تجريده (الخالي من الأكسجين) محتوي على 5 جزئ% من CO_2 . الرقم الهيدروجيني لمياه البحر في حالة اتزان عند 0.14 مليبار (رطل/البوصه المربع 0.14 MP or 20.3) مع الغاز المحتوي على 5 جزئ% من CO_2 وجد انه 6.5 وبالتالي فان استعداد ترسيب القشور من CaCO_3 كانت سالبة حقيقه. إذا كان قد استخدم سحب الهواء بالتفريغ أو التجريد بغاز خالي من CO_2 فان معالجة مياه البحر الخالية من الهواء مع مثبط ترسيبات قشور كربونات الكالسيوم سيكون مطلوباً.

المحتويات من الأملاح المعدنية في العينة رقم (2) الموضحة هي العادية في معظم مياه البحر، ولكن البعض لديه ملوحة كليه أعلا. لاحظ في التحليل أن القيم غير مدرجة لمكونات معينة مثل البوتاسيوم. حذف قيمة التركيز لايون معين عادة يبين أن تركيزه لم يتم تعيينه. القيمة صفر للتركيز تبين انه لا يوجد شيء. كذلك يلاحظ انه في كل التحاليل فان مجموع قيم الملى المكافئ/ لتر (MEQ/L) لكل الكاتايونات (+) ولكل الآن ايونات (-) متساويين تماماً. عندما تم تحليل العينات (2)، (3)، (4)، الكاتايونات الوحيدة التي تم تعيينها في المعمل كانت للكالسيوم والمغنسيوم. الملى المكافئ/ لتر (MEQ/L) لكل من Ca^{++} و Mg^{++} تم طرحهم من اجمالي الملى المكافئ/ لتر لكل الآن ايونات الفرق كان تم تعيينه معملياً ليكون لايون الصوديوم Na^+ . من حسابات الملى المكافئ/ لتر لـ Na^+ ، فان المليجرام/ اللتر لهذا يكون تم حسابه كالآتي:

$$\text{Na}^+ \text{ في شكل ملجرام / لتر} = \text{ملى المكافئ/ لتر} \times 23$$

$$(\text{الوزن المكافئ لـ } \text{Na}^+)$$

القيم المحسوبة لـ ملجرام/ لتر لايون الصوديوم Na^+ تم رصدتها كما هو موضح في التقرير المعمل. وهذا عمل مقبول وكافى لتحاليل معظم مياه حقول زيت البترول.

العينة رقم (4) تمثل ماء من بئر إنتاج بعد الاختراق لحقن مياه البحر. مقارنة المحتوى المعدني كما هو موضح في التحاليل يبين أن تركيزات الايونات في العينة (4) تقع ما بين ذلك للعينات (2)، (3). ماء الإنتاج (Produced Water) ظهر انه مجرد

خليط من مياه الحقن ومياه التربة الحاملة، وكان المطلوب تعيين النسبة الحجمية لكليهما. حيث أن كل أملاح الكلوريد لكل الكاتايونات فى الماء مذابة، وأن النسبة الحجمية لمياه البحر التى تم حقنها ومياه التربة الحاملة اللازمة لإنتاج التكوين لمياه الإنتاج تم حسابها من محتوى الكلوريد لكل المياه الثلاث كالآتى:

$$\text{نسبة الحجم \% لمياه التربة الحاملة} = \frac{\text{CL الإنتاج} - \text{CL الحقن}}{\text{CL التربة الحاملة} - \text{CL الحقن}} \times 100$$

حيث:

CL الإنتاج = ملجرام/ لتر CL فى المياه المنتجة.

CL التربة الحاملة = ملجرام/ لتر CL فى مياه التربة الحاملة.

CL الحقن = ملجرام/ لتر CL فى مياه الحقن.

الحساب:

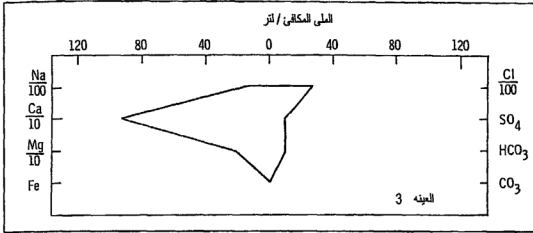
النسبة الحجمية لمياه التربة الحاملة (Vol % Connate Water) فى المياه المنتجة.

$$\%80 = \frac{100 \times (1900 - 7500)}{(1900 - 89400)}$$

النسبة المئوية للحقن فى مياه الإنتاج = 100 - 80 = 20%

10 - مخطط لوقعية بيانات تحليل المياه:

فى الأمثلة التى تم مناقشتها، العينة (4) (مياه الإنتاج) بدت كأنها خليط من مياه الحقن ومياه التربة الحاملة. هذا الانطباع ناتج من المقارنة البصرية لتركيزات الأيونات المنفردة فى الثلاث تقارير لتحليل المياه. لتكون هذه المقارنة أكثر سهولة تم تطوير العديد من الطرق لتحويل بيانات التحليل الرقمية إلى المخطط الذى يكون اطارات هندسية واضحة لكل نوع منفصل من المياه. الشكل (2/4) يوضح أحد اطار التحليل للمياه للعينة رقم (3) (مياه التربة الحاملة). فى هذا المثال العلى المكافئ لتر لكل ايون فى تقرير التحليل للعينة (3) تم قسمته على 1، 10، أو 100 وتم توقيع النتائج على الجانب الايسر للمخطط كما هو واضح فى الشكل (2/4). لاحظ أن كل قيم الكاتايون موقعه على الجانب الايسر للمخطط وكل قيم الآن ايون موقعه على الجانب الأيمن للمخطط. حيث تبين تحاليل المياه صفر أو لا قيم.

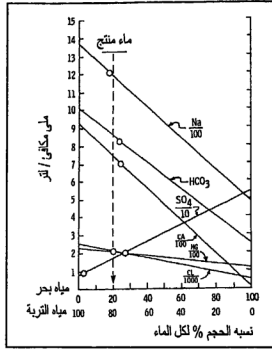


شكل (2/4) مثال لاطار تحليل المياه

للتركيز للأيونات مثل Fe^{++} و CO_3^{--} ، فهذه تم توقيعهما كصفر لاكمال الاطار العام للتوقيع. للتدريج الافقى العلوى يمكن تغييره عند الضرورة لتغطية المجال المطلوب لتركيزات الايون. ولكن للتدريج يجب أن يكون نفسه لكل المياه لمقارنتها. على العكس، كثيرا من تحاليل المياه العملية تستخدم ملجرام/ لتر لتركيزات الايونات بدلا من الملي المكافئ/ لتر والتدريج العلوى يكون لوغاريتمى مثلا 10، 100، 1000، 10000 ملجرام/ لتر.

إذا تم توقيع بيانات تحليل المياه للعينات (3)، (4) تماما كما هو موضح للعينة (3) فى الشكل (4)، فإن الاطر الثلاث يمكن وضعهم جنباً إلى جنب ومقارنتهم بصريا. نظرا لان تركيزات الايون للمياه الثلاث كلها مختلفة، فإن الاطر الثلاث ستكون مختلفة حيث يمكن القدرة على رؤية أن العينة (4) يحتل خليط من العنيتات (2)، (3). سيكون واضح ومؤكد أن مياه الإنتاج (العينة 4) ليست 100% مياه التربة الحاملة أو 100% مياه الحقن.

لمقارنة تحاليل المياه حيث يوجد سبب للاعتقاد أن ماء واحد هو خليط من اثنين أو ثلاث مياه مختلفة، فإنه يوصى باستخدام طريقة توقيع المخطط الموضح فى الشكل (2/5). لهذا المثال، تم اختيار تدريج تقريبي للملي المكافئ/ لتر كما هو موضح فى الجانب الأيسر للشكل. نفس قيم التركيز تستخدم للتدريج الرأسى على الجانب الأيمن ولكن الأرقام غير موضحة على المخطط.



شكل (2/5) توقييع لتحليل الماء

التدرج السفلى للمخطط تم تنظيمه لبيان مياه البحر من صفر إلى 100% فى اتجاه واحد ومياه التربة الحاملة من صفر إلى 100% فى الاتجاه المعاكس. النقطة على طول التدرج الرأسى تم توقييعها لتمثيل الملى المكافئ/ لتر لكل ايون فى تحليل مياه التربة الحاملة العينة (3). قيم التركيز بالملى المكافئ/ لتر من تحليل المياه تم أولا قسمتها على 1، 10، 100 لتكون هذه القيم ملائمة ومتوافقة على التدرج المختار كما هو موضح. نفس التقسيمات تم استخدامها لتوقيع الملى المكافئ/ لتر لكل ايون فى ماء البحر على التدرج الأيمن الرأسى. خطوط الربط الموصلة لتركيزات كل ايون على التدرجين الرأسيين تمثل كل المخاليط الممكنة لمياه البحر ومياه التربة الحاملة. بعد التركيز لكل ايون الذى اظهره التحليل لمياه الإنتاج على خطوط الربط المناسبة ورسم أفضل احداثى راسى ملائم، فان النسبة الحجمية لكلا نوعى المياه الأصلية فى خليط مياه الإنتاج تم رؤيتها بسرعة. نتائج الطريقة التخطيطية تتطابق مع نسب مياه البحر ومياه التربة الحاملة التى تم حسابها من محتواها من الكلوريد فقط. لاحظ كذلك أن تركيز "SO₄" فى المياه المنتجة كان اقل كثيرا عما كان متوقعا. هذه الملاحظة تبين احتمال مشكله قشور CaSO₄ وترسيبات CaSO₄ وجدت فى طلمبة بئر الإنتاج. طريقة

التوقع هذه لبيانات تحليل المياه أفادت كذلك في اغراض أخرى. في احد الحالات، فمثلاً، توزيع الايون في مياه الإنتاج من بئر إنتاج معين لا تتطابق مع اى تجميع لمياه الحقن ومياه التربة الحاملة الأصلية. بيانات نقط التوقع لمياه الإنتاج على مخطط يشبه ذلك في الشكل (2/5) كانت مشتمة بطريقة متسعة، وكان هناك استنتاج احتمال وجود مياه غريبه غير معروفة. الأبحاث التالية اكتشفت أن ثقب حدث به تآكل خلال القيسون ابئر الإنتاج هذا، وان الماء من المنطقة العليا كان يتسرب إلى البئر. تسرب القيسون تم تحديده وإصلاحه.

الفصل الثاني

القشور المعدنية وتوافق المياه

Mineral Scales And Water Compatibility

مقدمة:

كلمة قشور تستخدم كثيرا لأى راسب صلب تكون على المعدة فى وجود الماء. بهذا التعريف فإن القشور المرسية (Scale Deposits) فى عمليات إنتاج الزيت يمكن أن تكون نواتج عدوانية (Corrosive) (مثل كبريتيد الحديد، كربونات الحديد، لكاسيد الحديد) أو قشور معدنية التى تترسب مباشرة من الماء.

يجب ملاحظة أن نواتج التآكل، المواد البكتيرية، والزيوت الثقيلة ودفائق التربة الحاملة عادة تترسب مع القشور المعدنية المترسبه. التكوين المختلط للقشور التى أظهرتها التحاليل المعملية المركبة يمكن أن تكون مضللة وخاصة إذا كان ترسيب القشور فى شكل طبقات. عند اخذ عينات من الرواسب للتحليل المعملى لتعيين مصدرها، فإنه يتم اختيار أجزاء متعددة لكل سمك الراسب وإذا كان المناسب استخدام مقطع من المعدة المرسب عليها القشور ممثلا للواقع.

القشور المعدنية ومشكلة لوقه حدوثها:

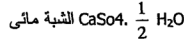
القشور المعدنية المرتبطة غالبا بعمليات إنتاج البترول والغاز موضحة فى الجدول (1). كذلك مجالات الإذابة فى الماء موضحة للمقارنة.

جدول (2/5) القشور العادية فى حقول البترول:

المكونات	الإذابة فى الماء ملجم/لتر
كبريتات الكالسيوم (CaSO_4)	1500 - 6000
كبريتات الاسترنشيوم (SrSO_4)	300 - 600
كربونات الكالسيوم (CaSO_3)	10 - 80
كبريتات الباريوم BaSO_4	3 - 60

■ عند درجة الحرارة والضغط الجوى.

▪ كبريتات الكالسيوم ترسب في أحد الأشكال الآتية $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (الجبس) المائي.



CaSO_4 اللامائي

تزداد إذابة CaCO_3 بنسبة تركيز CO_2 المذاب في الماء. قشور كربونات الكالسيوم يحتمل أن تكون أكثر الأنواع وجوداً، ولكن الجبس $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ يتصادف وجوده أحياناً. حدوث كبريتات الباريوم أقل انتشاراً مقارنة بقشور الكالسيوم ولكنه مشكلة خطيرة في أماكن كثيرة. كلا من BaSO_4 و SrSO_4 وجداً في مرات عديدة بعد استخدام الطفو بمياه البحر في الحقول الجديدة نسبياً في بحر الشمال وفي خليج السويس. ترسب القشور بمخلوطات من CaSO_4 ، SrSO_4 تم التعرف عليهم كمشاكل حادة في أجزاء من حقول غوار الضخمة في السعودية وذلك عند حقن مياه البحر. الإذابة المحدودة هي السبب لتكوين القشور التي ترسب والتي تقلل من انتاجية البئر وتعمل على قفل المسام والطلمبات والمحابس وخطوط التدفق.

الإذابة أو كمية المادة القشرية التي يمكن أن تعلق في مخلوط الماء تتأثر بالحرارة، الضغط، تركيز أيونات أخرى والغازات المذابة. الحساب المدقق لإذابة القشور في أي مياه معينة تحت ظروف مختلفة هو عمل رهيب ولذلك فقد تم عمل برامج كمبيوتر معقدة لهذا الغرض. يمكن استخدام طرق بسيطة للتطبيقات العملية. والتي سيتم مناقشتها لاحقاً.

عند معرفة كلا من الإذابة والتركيز لمكونات معينة للماء، فإنه يمكن حساب قيمة الاستعداد لترسيب القشور أو مؤشر القشور (Scale Index) واختصاره SI ويسمى كذلك مخطط التشبع (Saturation Index).

مخطط القشور (SI) = التركيز - تركيز اتران الإذابة

القيمة الموجبة لمخطط القشور SI بين أماكن ترسيب قشور لأن تركيز مادة القشور يزيد من إذابتها. الرقم السالب لمخطط القشور (SI) (Negative- SI) ينتج عندما تزيد الإذابة عن التركيز. قيمة SI المحسوبة ليست كمية بالنسبة لكربونات الكالسيوم (CaCO_3)، ولكن معظم الحسابات التقديرية لكبريتات الكالسيوم CaSO_4 تبين كمية اجمالي القشور التي يمكن أن تتكون. ليس من بين طرق الحسابات العاية لمخطط

القشور الذى يوفر معلومات عن معدل الترسيب ولا ما إذا كان سينتج راسب ملتصق (Adherent Deposit).

وللتوضيح وليس بهدف التعقيد، الحاسبات التقديرية للقشور يجب أن تستخدم البيانات عن تحليل المياه والتي عادة لا تكون مطابقة للواقع. فمثلا، عينة ماء جمعت عند رأس البئر يمكن أن يكون حدث لها فقد جزئ لا يونات الباريوم، الاسترنتسيوم، الكالسيوم، الكبريتات والكربونات نتيجة ترسيب القشور أسفل فتحة البئر. فقد اضافى يمكن أن يحدث فى زجاجة العينة قبل التحاليل.

3- الإذابة، فوق التشبع والترسيب

Solubility, Supersaturation And Deposition

معظم المياه فى حالتها الطبيعية مثل مياه البحر، المياه الجوفية، مياه تكوينات التربة الحاملة للزيت تكون فى حالة اتزان بالنسبة لمكوناتها المعدنية المذابة. فحالة الاتزان لإذابة المعادن تعنى ببساطة أن معدل إذابة مادة معدنية معينة ملتصقة بالمياه، هى تتزن تماما مع معدل إعادة الترسيب لهذه المادة المعدنية. فمثلا فى حالة مياه التربة الحاملة الملتصقة لمدة طويلة مع بللورات كبريتات الكالسيوم واللامائية والحجر الجيري (CaCO_3) فى الصخر فإنه سوف تحتوى على بعض التركيز الثابت من ايونات Ca^{++} ، SO_4^{--} ، CO_3^{--} . هذا بالإضافة إلى وجود مستويات معينه من تركيز Na^+ ، Mg^+ ، Cl^- فى المحلول وعموما كميات أقل من K^+ ، Fe^{++} ، Ba^{++} ، Sr^{++} ، SiO_2 والمعادن النادرة (لا تشكل أكثر من 1% من الخام)

الغازات المذابة مثل CO_2 ، H_2S والهيدروكربونات الخفيفة تكون عادة موجودة فى المياه الجوفية وفى مياه التكوينات الحاملة.الهواء المذاب (أساسا الأكسجين والنيتروجين) هو المكون الرئيسى فى المياه السطحية من الغازات.

(1) توفر الإذابة (2) وجود ايونات أخرى وغازات مذابة (3) الظروف الطبيعية اساسا درجة الحرارة والضغط ولكن حركة المياه يمكن أن تكون هامة. بمعنى آخر الإذابة ليست قيمة محددة ويمكن أن تتغير كثيرا حتى بالنسبة للمواد قليلة الذوبان الموضحة فى الجدول (1).

عند تشبع الماء بالمادة المكونة لترسيبات القشور تحت ظروف الاتزان فإنه يمكن أن يحدث تغير في هذه الحالة إما أن يزيد أو يقلل من الإذابة أو يحفز الإذابة أو بسبب زيادة في إذابة المادة.

تحدث الترسيبات عندما يزيد التركيز عن الإذابة في الظروف الجديدة. الترسيب للتخلص من التركيز الزائد طبيعى لا يحدث في الحال ومحلول الماء يمكن أن يقاوم في حالة زيادة التشبع (Super Saturation) لفترة زمنية طويلة. وهذا حقيقى بالتحديد بالنسبة لقشور الكبريتات للكاسيوم، الباريوم، والاسترنشيوم. يمثل زيادة التشبع لكمية المادة المكونة للقشور الزائدة عن الإذابة ولذلك تكون متاحة للترسيب.

حتى بعد بدء الترسيب، فإنه جزء قليل فقط من البلورات القشور الجديدة يلتصق بالصخر أو أسطح المعدن مكونا ترسيبات صلبة متراكمة.

آليات ترسيب القشور تختلف إلى حد ما عن ذلك للترسيب العادى. من المنطقى توقع ترسيب القشور يميل إلى التراكم على الأسطح الخشنة وخاصة في حالة وجود بعض من الرواسب القشرية مسبقا.

سرعة السائل هي كذلك متغير هام نحو ايجاد الرواسب، ولكن التأثير ليس بسيطا أثناء عملية الترسيب فإن البلورات الجديدة للقشور يجب أن تفقد كلا من طبقات مياه التميؤ والشحنة الكهربائية السطحية. حركة السائل تنشط كلا هذين التأثيرين بدفع للبلورات البدائية نحو الأسطح حيث يمكن حدوث فقد الماء، اختفاء الشحنة والدمج يشكل سريع. السرعة العالية كذلك تعمل على حمل الجسيمات الأقل التصاقا تاركه فقط الأكثر كثافة والتي يصعب ازلتها.

كذلك فإن السرعة تؤثر على عامل آخر لتنشيط الترسيب وهو تأثير الفتحة الضيقة أو (Orifice Effect). كل القشور المعدنية وكبريتات الباريوم بالتحديد تكون معرضة للترسيب تحت التيار للاختناقات كما في حالة منتجات القيسون، وممرات الطلمبات وإى اختناقات أو انخفاض في القطر. في كثير من الحالات يكون الترسيب الكثير في البئر فقط في هذه الاماكن. وهذا يمكن أن يعود جزئيا إلى انخفاض الإذابة نتيجة انخفاض الضغط. كل ترسيبات القشور للكبريتات بما فيها كبريتات الباريوم تكون أكثر إذابة إلى حد ما عند الضغط العالى، ولذلك فإن انخفاض الضغط هو احد الحالات الطبيعية المسببة للتشبع العالى أو لزيادة التشبع. التأثير الذى له أهمية عملية كبيرة هو التخلص السريع من التشبع الزائد عند الانخفاض المفاجئ في الضغط عند الفتحات

الضيقة. هذا التأثير يمكن أن يوفر المتسع لمادة الترسيبات القشرية لعمل ترسيبات في منطقة محدودة عند اسفل التيار لهذا الاختناق.

التوقع المؤكد لكمية ومكان ترسيبات القشور هو مستحيل من الناحية العملية. ولكن المعلومات عن فرصة تكون القشور تعتبر أساسية وذلك للتخطيط المسبق لعمليات تدوال المياه كما في حالة نظم التبريد أو عمليات الطفو بالماء (water Floods).

4- أهمية حسابات توقع حدوث الترسيبات القشرية:

إن عدم القدرة على التقدير الصحيح لآين وإلى حد سوف تتكون الترسيبات القشرية قد يؤدي إلى سؤال وهو ما إذا كانت حسابات الاستعداد للترسيبات تستحق عملها. أحد التطبيقات المفيدة تم تناولها في البند (2) سابقا. في هذا المثال حسابات الاستعداد لترسيب قشور كربونات الكالسيوم لجهاز تبريد المياه استنتجت حدوث قشور خطيرة حيث أخذ في الاعتبار تجنب استخدام الماء.

تقدير حدوث قشور الترسيبات له أهمية خاصة في عمليات حقن المياه. عندما يكون المطلوب هو خلط نوعين أو أكثر من المياه قبل الحقن. فإن العامل يجب أن يعرف ما إذا كانت ترسيبات القشور الصلبه التي يمكن قد تحدث انسداد في آبار الحقن الجوفى يمكن تكونها نتيجة الخلط. يحدث أحيانا أن خليط من المياه المتنافرة والغير متمازجة يكون مكونا للقشور حتى عند ما يكون كل نوع من هذه المياه غير مكون للقشور. هذا الوضع يمكن كذلك أن يحدث عندما يكون نوع واحد من المياه المتنافرة مع مياه التكوينات في التربة الحاملة يتم استخدامها للطفو، فمياه البحر (مثال رقم 2) ومياه التكوينات (مثل رقم 3) الموضحين في الجدول (6) وتم مناقشتها في البند (2) منفردا لهم استعداد قليل أو لا استعداد لترسيب قشور $(CaSO_4)$. ولكن، خليط من نوعي المياه يصبح شديد التشبع بكميات الكالسيوم $(CaSO_4)$ والجبس $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ حيث تتكون الترسيبات القشرية في وحول آبار الإنتاج بعد الاختراق لمياه البحر. المشكلة والنتائج المترتبة على عدم التوافق والتنافر للمياه سيتم مناقشتها لاحقا في هذا الفصل.

طرق عمل الحسابات لتقدير حدوث الترسيبات القشرية المبنيه على مكونات الماء سيتم توضيحها. ذلك مع التأكيد على الارشادات العملية عن حالات تنشيط الترسيبات

وطرق عمل الحسابات التي تمكن الفنى الذى يعمل فى الموقع من استخدامها بدون معرفة تفصيلية عن الكيمياء الطبيعية المتعلقة بالوضع.

5- تقدير الترسيبات لكاربونات الكالسيوم

(Prediction Of CaCO_3 Scaling)

تعتبر معادلة لانجيلير (langelier) هى الأساس العادى لحسابات تقدير حدوث ترسيبات قشور كربونات الكالسيوم (CaCO_3). قيمة (PHs) أى الرقم الهيدروجيني للتشبع التام بكربونات الكالسيوم يوضح بالمعادلة التالية:

$$\text{PHs} = (\text{PK}'_2 - \text{PK}'_s) - \text{Pca}^{++} - \text{PAIK}$$

حيث:

كلا من $\text{PK}'_2 - \text{PK}'_s$ هو ثوابت، Pca^{++} هى اللوغاريتم السالب لتركيز ايون الكالسيوم بالجزئ فى اللتر.

PAIK هى اللوغاريتم السالب للقلوية الكلية مقيمة بالمكافئات فى اللتر. نظر الآن المواد الصلبة المذابة العالية (اكبر من 5000 ملجم/لتر) لها تأثير على صلاحية مؤشر لانجيلير، فقد قام كلا من (Stiff Davis) بتبسيط الحسابات التقديرية للاستخدام فى مجال حقول البترول فى المياه المالحة. بالطريقة الآتية:

$$\text{Phs} = \text{Pca} + \text{PAIK} + K$$

حيث K = ثابت وقيمته تعتمد على الأملاح المذابة ودرجة الحرارة للحسابات بالنسبة للتأثيرات المختلفة لمختلف الايونات المذابة على قيمة (K)، فانه يتم أولا تحويل معظم الايونات الموضحة بتحليل المياه إلى قاعدة عامة تسمى القوة الايونية (Ionic Strength) الجدول (2) يوضح عوامل التحويل لتركيزات الايون المستقل (من تحاليل المياه) إلى القوة الايونية. قيم القوى الايونية المنفردة يتم عندئذ جمعها للحصول على اجمالى القوة الايونية لهذا الماء. اجمالى القوة الايونية (والتي هى مجموع القوى الايونية لكل الايونات) يتم عندئذ استخدامها فى المخطط الموضح فى الشكل (2/5) للحصول على قيمة (K) عند درجات الحرارة المختلفة. قيم كلا من Pca ، PAIK يتم الحصول عليها من الشكل (2/6) باستخدام ملجم/لتر لايون الكالسيوم Ca^{++} لقيمة Pca ومجموع الملجم/لتر لـ HCO_3^- ، CO_3^{--} لقيمة PAIK ومجموع الملجم/لتر لـ HCO_3^- و CO_3^{--} لقيمة PAIK .

جدول (2/6) معاملات تحويل تركيز الايون إلى قوة ايونية منفردة.

الايون	ملجرام / لتر	ملى مكافئ/لتر
Na^{++}	$10^{-5} \times 2.2$	$10^{-4} \times 5$
Ca^{++}	$10^{-5} \times 5$	$10^{-3} \times 1$
Mg^{++}	$10^{-5} \times 8.2$	$10^{-3} \times 1$
Cl^{-}	$10^{-5} \times 1.4$	$10^{-4} \times 5$
SO_4^{--}	$10^{-5} \times 2.1$	$10^{-3} \times 1$
HCO_3	$10^{-5} \times 0.8$	$10^{-4} \times 5$

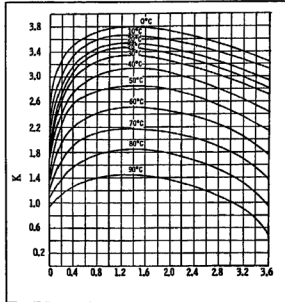
قيمة التركيز من نتائج تحاليل المياه يتم ضربها في المعاملات الموضحة للحصول على القوة الايونية.

القيم التي يتم الحصول عليها كما تم شرحه يتم تعويضها في معادلة لانجليير للحصول على مخطط قشور الترسبات كالآتي:

مؤشر التشبع SI = الرقم الهيدروجيني - PHs (الرقم الهيدروجيني للتشبع)

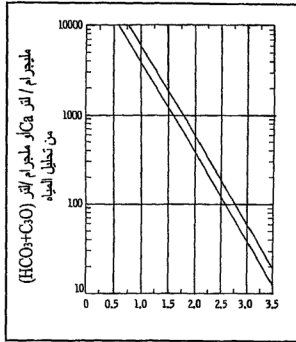
أي $SI = PH - PHs$

أو $PH - (PCa + PAlk + K)$



إجمالي التركيز الايوني

شكل (2/5) قيم K عند مختلف التركيزات الايونية



PCa PAlk

شكل (2/6) مخطط لتحويل تركيزات Ca^{+} ، $(\text{HCO}_3 + \text{CO}_3)$ إلى PAlk، PCa

قيمة مخطط التشبع (SI) يمكن أن تكون سالبة وذلك عندما تكون PHs أكبر من قيمة PH أن تكون صفر أو رقم موجب. القيمة السالبة لمخطط التشبع (SI) تبين أن الماء كما هو موضح من التحليل الكيميائي سوف لا يرسب CaCO_3 عند درجة حرارة عمل الحساب. قيمة (SI) الموجبة تبين أن الماء عالي التشبع (Super Saturated) بالنسبة لكاربونات الكالسيوم CaCO_3 واحتمال حدوث ترسيبات القشور ممكن. مثال للحساب سيتم تناوله فيما بعد.

الاعتماد على حساب مؤشر التشبع (SI) لتقدير قشور كربونات الكالسيوم يمكن أن يتم تحسينه عند تعيين كلا من (PH) الرقم الهيدروجيني والقوية (Alkalinity) في الحال بعد جمع عينه المياه في الموقع. في حالات نادرة، يتم جمع عينه الماء في وعاء ضغط (لتجنب الفقد للغازات المذابة) ونقلها إلى المعمل للتحليل. من الناحية العملية حسابات تقدير ترسيبات القشور يجب عادة أن تعتمد على عينات محفوظة لمدة طويلة (Aged). الرقم الهيدروجيني الموضح بتقرير تحليل المياه يمكن أن يكون حتى واحد أو أعلا عن ذلك للمياه حيث يوجد في حالة اتزان مع غاز الإنتاج في حقل الإنتاج. تغير الرقم الهيدروجيني ينتج عن الفقد في الغاز المذاب وتحويل أيونات البيكربونات

(HCO₃) إلى أيونات الكربونات (CO₃²⁻) والذي يزيد من القلوية. كلا من خفض الضغط والتسخين يساعد على فقد CO₂ وزيادة القلوية.

لقد اظهرت الخبرة أن قشور CaCO₃ الاحتمال الأكثر لحدوثها في نظم مياه حقول البترول (عند الضغط المنخفض) عند احتواء الغاز المنتج (الموجود اصلا في الماء) على أكثر من 2% جزئى% من CO₂. عند معرفة مكونات كلا من الغاز والماء فإنه يمكن العودة بحساب (Back Calculation) الرقم الهيدروجيني الاصلى فى الظروف الحقلية. كما توجد برامج كمبيوتر لهذا الغرض.

وعند عدم توفر برنامج الكمبيوتر أو أن استخدام طريقة الحساب المتقدمة غير مجدية، فإن الطريقة البسيطة الآتية يمكن استخدامها لتحديد القيمة التقريبية للرقم الهيدروجيني للنظام (PH).

الخطوة الأولى

حساب النسبة (R)

$$R = \frac{\text{ملجم/لتر } HCO_3 \times 0.82}{Sf \times MCO_2}$$

حيث:

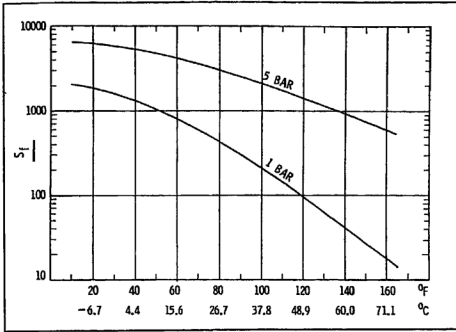
MCO₂ = نسبة جزيئات CO₂ فى الغاز.

Sf = معامل إذابة CO₂ عند درجات الحرارة المختلفة والضغط الكلى من الشكل (3/7)

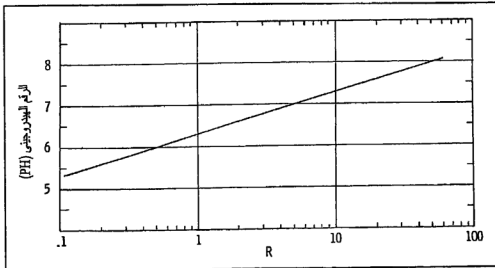
الخطوة رقم (2):

اقرأ حالة الاتزان للرقم الهيدروجيني (PH) من الشكل (2/8) لقيم (R) التى تم حسابها فى الخطوة رقم (1)

استخدام (PH) التى تم حسابها بدلا من (PH) تحاليل المياه فى حساب مؤشر التشبع (SI) عادة يحسن من الاعتماد على تقديرات ترسيبات قشور CaCO₃



شكل (2/7) قيم (S_g) عند درجات الحرارة المختلفة والضغط
 $1 \text{ BAR} = 1 \text{ جوى} = 14.5 \text{ رطل/البوصه المربع}$



شكل (2/8) الرقم الهيدروجيني التقريبي (PH) مقابل (R)

6- ترسيبات قشور الكبريتات: (Sulfate Scales)

ترسيب قشور كبريتات الكالسيوم والباريوم والاسترنشيوم يكون عادة بسبب واحد أو أكثر من الحالات الآتية:

أ- الخلط للمياه المتنافرة (Incompatible) والغير متوافقة (المياه ذات المحتوى العالى من الكبريتات مثل مياه البحر المخلوط مع المياه عالية الملوحة (Brines) المحتوى على تركيزات عالية من الكالسيوم، الباريوم، الاسترنشيوم)

ب- خفض الضغط.

ج- التبخر والتركيز للمياه عالية الملوحة بتبخير الغاز فى فتحات البئر أو بالتسخين فى المعدة السطحية.

د- التغير فى درجة الحرارة.

مثال للحالة (أ)، تركيز قشور الكبريتات الزائدة عن الإذابة ينتج عندما تكون المياه باكثر من 10 مللى مكافئ/لتر محتوى الكبريتات مخلوطة بمياه مختلفة محتوية على تركيزات عالية (أكثر من 900 مللى مكافئ/لتر) من الكالسيوم والاسترنشيوم، أو اساسا اى كمية من الباريوم. الزائد من التركيز عن الإذابة يترسب كقشور لإعادة الاتزان إلى المحلول.

إذابة الماء لكبريتات الكالسيوم (الغير مائية) عند 100° م تنخفض من حوالى 2100 ملجرام/لتر عند ضغط جوى (14500 رطل على البوصة المربعة) إلى حوالى 850 ملجرام/لتر عند ضغط 100 جوى (1450 رطل على البوصة المربعة). إذابة كبريتات الباريوم $BaSO_4$ وكبريتات الاسترنشيوم $SrSO_4$ تنخفض كذلك مع انخفاض الضغط. تأثير الضغط يمكن أن يحول إذابة املاح الكبريتات بدرجة كافية ليصبح محلول الماء المشبع على التشبع (Supersaturated). هذا الموقف يمكن أن يحدث عند وصول مياه تكوينات التربة إلى فتحة البئر، كمثال. ولكن ليس من المحتمل أن الفقد فى الضغط وحده يمكن أن يكون السبب فى الترسيبات الكثيفة للقشور التى تحدث عادة فى الابار المنتجة من خزانات ذات ضغط منخفض (أكبر من 35 جوى أو 5000 رطل/ البوصة المربعة). كما سبق مناقشته الفقد فى الضغط عند الفتحات الضيقة وما يشبه ذلك من اختناقات يمكن أن تساعد التحرر السريع من التشبع الزائد وبالتالي ترسيب القشور. فى معظم حالات الترسيبات الحادة، يكون التشبع الزائد نتيجة

الخلط السابق للمياه الغير متوافقة والمتنافرة (Incompatible) والخفض فى الضغط من المحتمل أن يساهم فى تعجيل الترسيب.

إذابة كبريتات الكالسيوم تتخفض مع زيادة درجة الحرارة عند حد معين. إذابة كبريتات الكالسيوم (الجبس) فى الماء النقى عند 40° م هى حوالى 1.5 ضعف الإذابة عند 100° م. عادة تتكون كميات كبيرة من قشور كبريتات الكالسيوم فى اوانى معالجة المستحلب وخاصة عند خلط الإنتاج من تكوينات مختلفة. فى معظم الحالات الحادة، تكون المعدلات العالية لترسيبات القشور هى النتيجة المشتركة لكل من الخلط للمياه المتنافرة وتأثير درجة الحرارة على إذابة $CaSO_4$. مقارنة بكبريتات الكالسيوم، فإن إذابة كبريتات الباريوم والاسترنشيوم تكون أعلاها عند درجات الحرارة العالية وتتنخفض مع التبريد. النتيجة هى أن مياه التكوينات عند درجة حرارة الخزان الجوفى مع هذه الأملاح يمكن أن يكون ترسيبات قشور مع برودة مياه الإنتاج فى البئر أو المعدة السطحية. ولكن التشبع الزائد الناتج عند الخلط للمياه المختلفة من المحتمل كثيراً أن يسبب ترسيبات ثقيلة أكثر من حالة انخفاض درجة الحرارة فقط.

7- حساب الاذابات لقشور الكبريتات:

طرق حساب إذابة كبريتات الكالسيوم عند درجات الحرارة المختلفة وهذه تم تطويرها بواسطة عديد من العلماء، وكذلك تم نشر العديد من الأبحاث عن خواص الإذابة لكبريتات الباريوم والاسترنشيوم.

8- التقدير العملى لاذابة كبريتات الكالسيوم مبائرة من تحليل الماء.

طريقة الحساب الموضحة هنا تم استحداثها للتصميمات المستخدمة أساساً للاستخدام بواسطة العاملين فى مواقع الإنتاج والذين يقوموا بحساب استعداد ترسيب القشور لكبريتات الكالسيوم من أن إلى آخر أو لعدد محدد من المياه أو خليط من المياه فى وقت واحد.

هذه الطريقة أعطت نتائج مرضية لعديد من المياه التى تتراوح ما بين الغير مشبعة إلى المشبعة إلى عالية التشبع بكبريتات الكالسيوم.

الخطوة رقم (1)

يتم دراسة تحليل المياه. فى حالة وجود تركيزات الايونات المذابة فى شكل ملجرام/ لتر فقط (أو جزء فى المليون)، يتم تحويلها إلى الملى المكافئ/ لتر والطرق والامثلة التى تم توضيحها سابقاً.

تركيز الملى المكافئ/ لتر لكبريتات الكالسيوم فى الماء يساوى عددنا اذنى قيمة
ملى المكافئ/ لتر لائ من Ca^{++} أو So^{--}_4 الموضح فى سجل التحليل.

$$[CaSO_4] = \text{Meq/ L of } CaSO_4 \text{ present}$$

الخطوة رقم (2):

لحساب الزيادة فى الايونات العادية، وذلك بطرح اذنى ملى المكافئ/ اللتر لائ
من Ca^{++} أو So^{--}_4 من الآخر. ويتم تسجيله.

الزيادة فى الايونات العادية = الايونات العادية الزائدة لـ $[CaSO_4]$

الخطوة رقم (3):

أضف الملى المكافئ/ اللتر لـ Na^+ ، Mg^{++} ثم التسجيل.

عدد الجزيئات (NM) = مجموع Na^+ ، Mg^{++} ك ملى المكافئ/ اللتر

الخطوة رقم (4):

$$R = \frac{NM}{ECI} \text{ احسب}$$

ECI = الزيادة فى الايونات العادية (Excess Common Ions)

الخطوة رقم (5):

$$Ks = [CaSO_4] - R$$

التفسيرات

$Ks =$ أو اقل من 6، الماء يكون غير مشبع بكبريتات الكالسيوم عند 60° م.

استخدام حساب الإذابة الخطوة (6).

$Ks =$ أو اكبر من 9 الماء يكون عالى التشبع بكبريتات الكالسيوم عند 60° م.

استخدام حساب الإذابة الخطوة (7).

ملاحظة: قيم Ks فى المجال من 6 إلى 9 تكون قريبة من التشبع . عندما تكون R

اقل من Ks ، استخدم خطوة الحساب (7). عندما تكون R اكبر من Ks ، $[CaSO_4]$ تكون

مساوية تقريبا للإذابة عند 60° م ومؤشر التشبع (SI) لكبريتات الكالسيوم قريباً من
الصففر.

الخطوة رقم (6)

بالنسبة للمياه الغير مشبعة ($K_s \leq 6$) ، احسب. $S_{60} = [CaSO_4] \left(\frac{936}{NM} + \frac{NM}{2808} \right)$

حيث:

S_{60} هي الإذابة التقريبية لكبريتات الكالسيوم ك ملى المكافئ/ اللتر فى الماء عند

60° م والضغط الجوى.

للحصول على قيمة الإذابة عند درجة حرارة أخرى، يتم ضرب قيمة S_{60} فى

المعامل التقريبى من الجدول (2/7).

جدول (2/7)

معامل إذابة $CaSO_4$ عند واحد ضغط جوى	درجة الحرارة	
	° م	° فهرنهايت
1.3	30	86
1.15	40	104
1.05	50	122
1.00	60	140
0.95	70	158
0.9	80	176
0.82	90	194
0.75	100	212
0.67	110	230
0.55	120	248
0.47	130	266
إذابة كبريتات الكالسيوم عند 60° م تزداد بحوالى 2.3% تقريبا لكل زيادة مقدرها 7 مليار (0.1 رطل/ البوصة المربعة) زيادة فى الضغط أعلا من الضغط الجوى.		

الخطوة رقم (7):

للمياه المشبعة أو عالية التشبع ($K_s \geq 6$) احسب

$$M = \frac{R}{[CaSO_4]}$$

حيث عند $M < 0.12$ احسب $S_{60} = 1.2 K_s$

عند $M \leq 0.12$ احسب $S_{60} = 0.68 K_s$

للحصول على قيمة الإذابة عند درجات حرارة أخرى اضرب S_{60} فى المعامل

التقريبى فى الجدول (2/7)

الخطوة رقم (8):

احسب

$$SI = [CaSO_4] - \text{الإذابة}$$

عندما يكون مؤشر التشبع (SI) رقم سالب (الإذابة $[CaSO_4]$ ، القيمة العددية لـ SI هي الملى المكافئ/ اللتر التقريبى لـ $CaSO_4$ فان الماء يمكن أن يذوب عند درجة حرارة الحسابات.

عندما يكون مؤشر التشبع SI رقم موجب ($[CaSO_4] < \text{الإذابة}$) ، فان القيمة العددية لـ SI هي الملى المكافئ/ اللتر التقريبى لقشور كبريتات الكالسيوم فان الماء يمكن أن يرسب عند درجة حرارة الحساب.

ملى المكافئ/لتر $CaSO_4 \times 68 =$ ملجرام/ لتر أو جرام/م³ لتحويل $CaSO_4$ إلى $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (الجبس) اضرب التركيز فى 1.68.

ملاحظات:

زيادة الايون العادى (Excess Common Ion) ECI يقلل من إذابة $CaSO_4$.

المياه الغير مشبعة عند 60°م يمكن أن تكون مشبعة عند درجات الحرارة الاعلا.

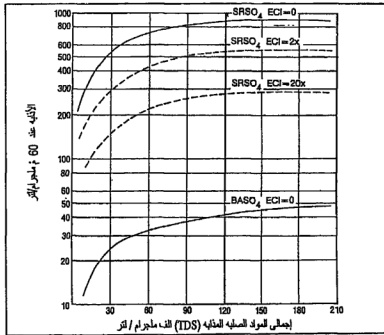
9- ترسيبات قشور الباريوم والاسترنشيوم:

معظم ترسيبات قشور كبريتات الباريوم تحتوى كذلك على بعض كبريتات الاسترنشيوم. حتى قريبا كان ظهور ترسيبات قشور كبريتات الاسترنشيوم فى حقول البترول اساسا فى وجود كبريتات الباريوم. ترسيبات القشور التى هى أساسا كبريتات

الاسترنشيوم معروفة الآن بوجودها فى بحر الشمال، وفى خليج السويس، المملكة العربية السعودية وأماكن عديدة أخرى حول العالم.

كما هو موضح فى الجدول (1) فإن كبريتات الاسترنشيوم أكثر إذابة من كبريتات الباريوم ولكنها أقل فى الإذابة بالقيمة لكبريتات الكالسيوم. كلوريد الصوديوم عند تركيزات حتى حوالى 8% بالوزن (80000 ملجرام/ لتر) تزيد إذابة كل قشور الكبريتات. وجود الكالسيوم والمغنسيوم فى المياه عالية الملوحة (Brines) التى تحتوى على الكلوريد كأن أيون رئيسى، من الواضح انها لا تزيد إذابة كبريتات الباريوم والاسترنشيوم. زيادة الايونات العادية (ECI) تقلل من إذابة كبريتات الباريوم والاسترنشيوم. بمثل ما تم تعريفه لكبريتات الكالسيوم ، فإن زيادة الايون العادى هى اما زيادة ايونات Ba^{++} أو Sr^{++} عن SO_4 أو زيادة SO_4 عن Ba^{++} أو Sr^{++} عند التعبير عن التركيز لكل بالملى المكافئ/ اللتر.

الشكل (2/9) يوضح مستوى إذابة كبريتات الباريوم والاسترنشيوم فى المياه عالية الملوحة لحقول البترول.



إجمالي المواد الصلبة الذائبة (TDS) ألف ملجرام/ لتر
شكل (2/9) الإذابة النسبية لكبريتات الاسترنشيوم وكبريتات الباريوم
فى المياه المالحة لحقول الابار عند 60م

المعلومات مفيدة وخاصة نحو تقدير إمكانيات مشاكل الترسبات للقشور خاصة في المياه المخلوطة.

منحنيات الإذابة تم استنتاجها بمتوسطات العديد من قيم الإذابة في المياه المالحة الحقيقية والفرضية ذات الملوحة من 12000 إلى أكثر من 200000 ملجم/لتر. في جميع الحالات مجموع تركيزات أيون Mg^{++} ، Ca^{++} كان أقل من 20% لاجمالي الكاتايونات وكان أيون الكلور (CL) هو الأيون السائد. وقد تطابقت النتائج تمام مع البيانات المنشورة.

المنحنيات الممهدة في الشكل (5) لكبريتات الاسترنشيوم توضح تأثير زيادة الأيون العادي. العلامة $ECI = 2x$ أو $20x$ تعني الملى المكافئ/ اللتر لزيادة الأيون العادي (أما Sr^{++} أو Ca^{++}) ليكون ضعف أو 20 ضعف أكبر من تركيز $SrSO_4$ مقيم بالملى المكافئ/ اللتر. للمقارنة مع بيانات الإذابة مثل تلك للشكل (5)، فإن تركيز $SrSO_4$ المأخوذ مباشرة من تحاليل المياه يتساوى عددياً لأقل قيمة (ك ملى المكافئ/ اللتر) لاي من Sr^{++} أو So_4^{++} .

الزيادة الكبيرة في أيون العادي (عادة So_4^{++}) عن تركيز $SrSO_4$ ، يقلل من إذابة $SrSO_4$ أقل مما هو موضح في الشكل (5).

تركيزات زيادة So_4^{++} بمعدل 95 ملى المكافئ/ اللتر تقلل إذابة $SrSO_4$ إلى حوالي 0.2 ملى المكافئ في المياه عالية الملوحة المحتوية على 50000 ملجم/لتر من الأملاح الكلية المذابة. تركيز $SrSO_4$ مقيم ك ملى المكافئ/ اللتر يتم تحويله إلى المليجرام/ اللتر بالضرب في الوزن المكافئ 91.6.

يتم تعيين تركيز $BaSO_4$ في الماء أو في خليط الماء من تحاليل الماء بنفس الطريقة كذلك التي تم شرحها لكبريتات الاسترنشيوم. نظراً لأن إذابة $BaSO_4$ منخفضة جداً، فإن علامات احتمال ترسبات $BaSO_4$ يتم تعيينها عادة بحساب تحاليل فرضية لخليط من اثنين أو أكثر من المياه بدلا من التحليل الحقيقي.

التكوين الفرضي الأخير لخليط المياه يتم تحديده بسهولة من التحليل للمياه لكل مكون في الماء. بضرب التركيز لكل أيون مبين في كل تحليل في النسبة المئوية للحجم، معبر عنها ككسر عشري لهذا الماء في الخليط النهائي. مجموع اجزاء

التركيزات لكل ايون هو التركيز الحقيقى لهذا الايون فى الخليط. مثال لحساب وتعيين مكونات الخليط لنوعين من المياه موضح فى الملحق (ا).

المنحنى السفلى فى الشكل (5) يوضح الإذابة التقريبية لكبريتات الباريوم فى مياه حقول البترول ذات الملوحة العالية حيث زيادة الايونات العادية (ECI) هى تقريبا صفر. ثانياً، زيادة الايون العادى (عادة "SO₄") تقلل من إذابة BaSO₄. عند زيادة "SO₄" (عن تركيز BaSO₄، كـ مللى مكافئ/ اللتر) لتكون 10 مللى مكافئ/ اللتر أو أعلا، فإن إذابة BaSO₄ تكون اقل من 0.05 مللى مكافئ/ اللتر (6 ملجرام/لتر) فى المياه عالية الملوحة ذات أملاح كلية مذابة اقل من 100000 ملجرام/ لتر. مللى مكافئ/ اللتر لـ BaSO₄ مضروباً فى الوزن المكافئ (116.7) هو التركيز معبر عنه بالملجرام/ لتر. عندما تبين حسابات التحاليل الفرضية لخليط المياه تركيز BaSO₄ سوف يكون أعلا من الإذابة، فإن الترسيبات محتمل حدوثها لحين اقتراب التركيز من الإذابة.

ترسيب 1 مللى مكافئ/ اللتر لـ Ba⁺⁺ يجب كذلك أن يرسب واحد مللى مكافئ/ اللتر لـ "SO₄". الفقد فى "SO₄" بالترسيب فى شكل BaSO₄ يمكن تقديره لتعيين كمية "SO₄" المتبقية لترسيب لـ SrSO₄ الأكثر إذابة.

10 - توافق المياه للخط

Water Compatibility For Mixing

تعبير التوافق كما هو مستخدم هنا يتعلق بالتفاعلات الكيماوية الناتجة عن خلط نوعين أو أكثر من المياه. إذا كانت المياه متوافقة لا تتكون مواد صلبة جديدة عند الخلط. المياه الغير متوافقة تتفاعل لتكوين مواد صلبة جديدة ولجمالى المواد الصلبه العالقة للخليط تكون اكبر من مجموع أقسام المواد الصلبه العالقة لكل من نوعى المياه على حدة قبل الخلط.

اى من التفاعلات المختلفة يمكن أن ينتج مواد صلبة جديدة. فمثلا جسيمات سلفيد الحديد الغير مذاب أو أكسيد الحديد قد تتكون عندما يتم خلط المياه المحتوية على الحديد المذاب مع مياه أخرى محتوية على H₂S أو O₂ مذاب. اى كمية من المواد الصلبه الجديدة تضيف إلى حمل المواد الصلبه العالقة الموجودة اصلا ويقلل من نوعية خليط المياه للحقن الجوفى. عموماً، المشكلة الخطيرة جدا لعدم التوافق (كميات اكبر من المواد الصلبه الجديدة) نتج عند خلط المياه ذات محتوى عالى من الكبريتات SO₄⁼⁼

مع واحد اواكثر من المياه ذات المحتوى العالى من الكالسيوم. مثال للحسابات فى خليط من 20% بالحجم من مياه البحر و 80% بالحجم من مياه التربة الحاملة يكون قادرا على ترسيب 6 مللى مكافئ/ اللتر (408 ملجرام/ لتر) من كبريتات الكالسيوم (أو 685 ملجرام/ لتر من الجبس) عند 60°م. هذه الحقيقة فقط تبين أن كلا نوعى المياه غير متوافقين ولا يتم خلطها قبل الحقن. هذا حقيقى حتى فى حالة عدم تكون رواسب ملتصقه مع استمرار المواد الصلبه الجديده عالقة ببساطة فى مجرى الماء المخلوط.

11 - تعيين التوافقية

Determination of Compatibility

حسابات ترسيبات القشور المعدنية من تحاليل المياه تساعد فى التعيين المسبق للتوافقية قبل خلط المياه. مكونات يجب أن يتم كذلك اختبارها بالنسبة لوجود الحديد، كبريتيد الهيدروجين والأكسجين الذى يمكن أن يكون ترسيبات من الحديد. كميات صغيرة للمكونات الأخرى التى يمكن ترسيبها مثل المنجنيز وهذه يمكن كذلك أن تكون موجودة. بالإضافة إلى حسابات ترسيب القشور فإن دراسات التوافقية عادة تشمل اختبارات الخلط المعملى للقياس الطبيعى لكميات الترسيبات القشرية الصلبه المتكونة. عينات الماء اللازم خلطها يتم ترشيحها مسبقا كل على حدة لإزالة المواد الصلبه الموجودة . يتم خلط كمية مقاسه من كل مياه مرشحه فى وعاء مناسب (عادة من الزجاج) لتوفير المجال المتوقع للنسب. أى 75/25 ، 50/50 ، 25/75 جزء بالحجم. يتم عندئذ تعليق الخليط (قفل) لمدة 24 إلى 48 ساعة عند درجة الحرارة المتوقعه. الترسيبات الثقليه يمكن رؤيتها ولكن يكون من المفضل إعادة الترشيح للماء المخلوط ووزن كمية المواد الصلبه الجديده . يمكن عمل اختبارات الخلط فى ظروف لا هوائية بوجود النيتروجين لمنع الاكسده والترسيب للحديد. وهذا ليس فى حالة عدم وجود الحديد وتكون الرواسب الأساسية هى من القشور المعدنية.

عدم التوافق ولرسيبات القشور فى بئر الإنتاج:

Incompatibility And production Well Scaling

المياه الغير متوافقة لا يتم خلطها قبل الحقن ذلك بسبب احتمال انسداد بئر الحقن. ولكن مياه الحقن التى لا تتوافق مع مياه التربة الحاملة فى المكان (Tonrate Water) تستخدم عادة فى الطفو (Flooding).

الانسداد داخل البئر بسبب عدم توافق المياه ثبت انه ليس مشكلة خطيرة. منطقة الخلط خلال التكوينات الحاملة تكون محدودة وای مواد صلبة التي يمكن أن تتكون تكون موزعة خلال حجم كبير من مسام الصخر بسبب تأخير الترسيب وحركة المياه. الخلط الكبير أثناء الازاحة المذابة لمياه التكوينات بمياه الحقن لا يحدث عدا في الشقوق والفتحات في الصخور. ولكن، مع اقتراب مقدمه الفيض لبئر الإنتاج، فان فرصة الخلط الكبير تزداد أسياً (Exponentially). في كثير من الحالات يتشعب ماء الحقن إلى بئر الإنتاج خلال الشقوق أو المناطق ذات النفاذية العالية ويختلط مع مياه التكوينات القريبة من أو في فتحة البئر. ترسيبات القشور قريبا من فتحة البئر تعتبر خطيرة بالنسبة لانتاجية البئر.

عند معرفة وجود عدم توافقية المياه في عمله فيض المياه (Water Flood Operation) ، الاجراء العادى هو بمعالجة بئر الإنتاج بحشر مثبط للترسيبات. معالجة مياه الحقن للتحكم في ترسيبات القشور عند ابار الإنتاج غير مجدى بسبب الفقد بادمصاص كيماويات المثبط خلال تكوينات التربة.

حتى في حالة حسابات استعداد حدوث الترسيبات واختبارات الخلط التى تتوقع احتمال حدوث الترسيبات القشرية بعد حقن الماء واختراقه، فان المعالجة بمثبط التآكل لكل ابار الإنتاج عادة يكون غير ضرورى. في بعض الحقول حيث يوجد عدم التوافق لمياه اللطف، فانه فقط من 50 إلى 60% من المنتجين عانوا من تراكم الترسيبات القشرية لتعليل ازالتها ومعالجات المثبط. بعض العمال يقوموا بوضع عينات اختبار معدنية مثبتة عند راس بئر الإنتاج للكشف المبكر عن علامات تراكم الترسيبات القشرية. هذا النوع من الاختبار عادة لا يمكن الاعتماد عليه، خاصة في المراحل الأولى للترسيبات. مؤشر آخر لظهور الترسيبات الخطيرة هو متوسط إنتاج الزيت خلال فترة زمنية من عدة ايام أو عدة اسابيع انخفاض بمعدل اسرع من الزيادة الكلية في إنتاج المياه. عند زيادة إجمالى إنتاج الماء والنسبة الحجمية لمياه الحقن بمعدل سريع نسبيا، فان تكاليف الحد من الترسيبات القشرية بالمعالجة يمكن أن تكون مجدية.

إزالة الترسيبات القشرية: [Scale Removal]

ترسيبات كربونات الكالسيوم ومعظم نواتج التآكل يمكن اذابتها وازالتها بواسطة حامض الهيدروكلوريك بتركز 15%. الرواسب الزيتية يتم عادة معالجتها المسبقة بمذيب البارافين قبل استخدام الحامض. عوامل البلل (Wetting Agents) والكحولات

في الحامض تزيد من معدل لاذابة للرواسب القشرية الزيتية. عوامل التغليف للحديد (Chelating Agent) مثل حامض الستريك (Citric Acid) ، إديتا (EDTA) يضاف عند وجود نواتج تآكل الحديد. هذه الإضافات تساعد في منع إعادة الترسيب للحديد المذاب من الحامض المستهلك. أحجام الحامض اللازمة لإزالة القشور المترسبة في وحول فتحات البئر هي عموما من 10-30% من تلك اللازمة لعملية تنمية البئر.

رواسب كبريتات الكالسيوم أو الجبس لا تزال بدرجة جيدة عند استخدام معالجة الحامض. هذه تزال من خلال المعالجة على مرحلتين وهذه تتكون من التشبع المسبق للرواسب بمحلول تحول ثم التحميص بحامض الهيدروكلوريك . محاليل التحول تتكون من الصودا الكاوية أو البوتاسا الكاوية (KOH)، الصودا آش (Na_2CO_3) أو بيكربونات الامونيوم وتحول CaSO_4 إلى CaCO_3 و Ca(OH)_2 وهذه مذابة في الحامض. الأحماض العضوية مثل حامض الهيدروكسي اسيتيك أسيد (جليكوليك أسيد) تستخدم كذلك للتحول عادة مع مادة كاوية (صودا أو بوتاسا كاوية). توجد بعض المنيبات للجبس والتي لا تحتاج إلى الحامض، ولكن عادة يتم الغسيل بالحامض بعد استخدامها.

الرواسب القشرية لكبريتات الباريوم والاسترنسيوم يجب ازالها بالطريقة الميكانيكية لأنها لا تزال بالحامض أو بالكيمويات الأخرى.

14 - سبب الرواسب القشرية: (Scale Inhibitor)

الأنواع الثلاث لمثبطات الرواسب المستخدمة عادة هي الكيمويات الآتية:

1- Amino – Phosphonates

2- Phosphate Esters Of amino – Alcohols

3- Sodium Poly acryl ate Polymers

هذه الكيمويات عادة تباع في شكل محاليل مائية (20-30% نشاط) للكحولات عادة تضاف لخفض نقطة التجمد ولتعليق المثبط الكيماوى في المحلول.

تنبيط ابار الإنتاج لتأخير تراكم الترسبات غالبا يتم بطريقة حقن التكرينات من التربة بحشر محلول المثبط المائي. الاتى بعض من الخطوط الإرشادية العامة لمثل هذه المعالجة.

- 1- قبل حقن محلول المثبط، يتم السماح لتشغيل البئر فترة طويلة للتخلص من أى حامض مستهلك، محلول المحول أو مذيبي الرواسب التى تم استخدامها مسبقاً لإزالة الرواسب القشرية الموجودة. حجم المياه المنتجة اللازمة للدفق المفاجئ (Flushing) لا يقل عن ثلاث أضعاف حجم كيماويات إزالة القشور ثم الدفق الإضافي للذى تم حقنه مسبقاً. حقن المثبط فى الحال بعد معالجة إزالة الرواسب يمكن أن يسبب انسداد حاد وفقد فى الإنتاج.
- 2- كيماويات مثبط ترسيبات القشور يجب تخفيفها بالماء (التي تذاب فيه) لتركيز نهائى بنسبه 1-2% الحجم. التركيزات العالية لا تعمل على إطالة عمر الحشر مع الفقد الزائد فى الكيماويات عند تكرار العودة المبكرة.
- 3- تجنب استخدام (Phosphate Ester Base Inhibitors) لحشر التكوينات ذات درجة الحرارة أعلا من 80°م عندما يكون المطلوب فترة عمريه طويلة للحشر.
- 4- حجم المثبط المخفف يكون كافياً لتوفير 0.2 متر مكعب لمادة المثبط الكيماوية الأصلية لكل 30 متر من سمك تكوينات التربة. وفى المقابل، حجم الكمية المخففة يمكن حسابها بحوالى 1% من إنتاج المياه اليومى، مع ادنى كمية 12 متر مكعب.
- 5- الحقن بالمعدل البطئ والدفق الزائد مع حجم من الماء أو الزيت يكفى لإزالة محلول المثبط نحو تكوينات التربة زائد 10% زيادة فى الحجم.
- 6- قبل وبعد كتلة المثبط الضعيفة مع 0.5 إلى 1 متر مكعب من الزيت الواهن (Pad Oil) المحتوى على الكيماويات المذيلة للاستحلاب السابق اختيارها.
- 7- عند معالجة التكوينات ذات الحساسية للماء، المحتوى على الطفلة، يضاف 5% بالوزن من كلوريد البوتاسيوم (KCl) أو أى كيماويات أخرى مانعة لانتفاخ الطفلة وتثبيتها والمعروف بتأثيره قبل حقن محلول المثبط.
- المعالجات السطحية لمثبطات الترسيبات القشرية عادة تتم بالتغذية المستمرة والمباشرة للكيماويات. عند الضرورة لتجنب الترسيبات فى المياه عالية الملوحة (Strong Brines)، يمكن التخفيف المسبق للمثبط بمياه ذات ملوحة منخفضة مع زيادة

معدل التغذية نسبيا. معدل التغذية يكون قريبا من التغذية المستمرة ما أمكن. المعدل الاخير لمعالجة المثبط (عادة من 2 إلى 10 ملجرام/لتر) يتم ضبطه بالملاحظة البصرية لتراكم الترسيبات في المعدة أو على عينات الاختبار.

التحليل من أن إلى آخر لرصد تركيزات الايونات المكونة للترسيبات في الماء خلال النظام توفر البيانات عن استمرار الميزان المادى. ولكن، نتائج التحليل حيث يجب عمل التحاليل الاحصائية لها للكشف الموثوق عن التغيرات الصغيرة نتيجة ترسيبات القشور.

العمل الثالث

الميكروبيولوجى العملية Practical Microbiology

1- المصطلحات والتقسيم

الكائنات الحية الدقيقة المجهرية موجودة فى كل نظم حقول البترول المائية. يمكن اطلاق التسمية العامة على هذه الكائنات وهى الميكروبات (Microbes). وعادة تسمى البكتريا. من الناحية العملية يكون من الضروري أن نقسم طبقا للنوع والصنف (Genus And Species). كل نوع يحتوى على كثير من الأصناف. اسم النوع يسبق اسم الصنف مثل.

Desulfovibrio desul furicans

Streptococcus latic

كل جزء من هذه الأسماء العملية له معنى بالنسبة لعلم الميكروبات. فمثلا *Vibrio* يبين الشكل العصوى المنحنى بينما *Streptococcus* تعنى كائنات فى شكل سلسلة عنقودية (Chain – like cluster) أو كروية (*Coccus*). وصف البكتريا المستقيمة فى الشكل العصوى يشمل الكلمة (*Bacillus*). الاشكال اللولبية تسمى (*Spirilla*).

الميكروبات يمكن أن تكون اما نباتية أو حيوانية. الكائنات النباتية هى الشائعة جدا ويمكن أن تنقسم إلى أنواع مثل البكتريا، الطحالب، الخمائر، الفطر المسبب للعفن (*Molds*) .. الخ. الطحالب (*Algae*) تحتوى على الكلورفيل الأخضر الذى يمكنها من استخدام طاقة الشمس لتحويل ثالى اكسيد الكربون إلى مركبات عضوية معقدة التى تبنى بها خلاياها، اما الآخرين يمكن أن ينمو بدون ضوء الشمس ويحصلوا على طاقتهم بوسائل أخرى.

فى عمليات إنتاج زيت البترول، أصبح المألوف الإشارة إلى كل أنواع الميكروبات بالبكتريا وتقييمهم طبقا لمتطلبات الأكسجين كالاتى:

- الكائنات الهوائية (*Aerobic*) وهى التى تحتاج إلى الأكسجين.
- الكائنات اللاهوائية (*Anaerobic*) والتى يتم تثبيطها عند وجود الأكسجين.

- الكائنات الاختيارية (Facultative) حيث يكون الأكسجين غير مطلوب ولكن معظمها نموه أفضل عند وجود الأكسجين - وعموماً يمكن اعتبارها هوائية.

الجدول (1) هو تقسيم عملي لمعظم الكائنات الميكروبية المسببة للمشاكل

جدول (1) الكائنات الموجودة في مياه حقول البترول:

1- البروتوزا:

وهي حيوانات صغيرة تعيش في المياه الملوثة المفتوحة. يمكن التعرف عليها بسهولة مجهرياً بسبب حجمها الكبير نسبياً. تعيش البروتوزوا على الكائنات الأصغر ووجودها دلالة على أن المياه بها مستوى عالٍ من النشاط الميكروبي. يمكن مقاومتها بالمبيدات (Biocides).

2- الطحالب: (Algae And Diatoms)

النباتات التي تنمو في المياه المفتوحة المضاء بضوء الشمس شكل (2/10). المعروفة بالغروى الأخضر (Slime) (وأحياناً يكون اللون أخضر داكن) على سطح الماء أو على حوائط الخزانات. تقاوم عموماً بمركبات النحاس. الزيت وكبريتيد الهيدروجين يعيق النمو.

3- بكتريا الحديد: (Iron Bacteria)

توجد كسلاسل عزوية (Slimy) أو خيوط شكل (2/11). تتكون من خلايا البكتريا محاطة باقراز جلاتيني لأكسيد الحديد. عادية في مياه الآبار الضحلة من الرمال المحتوية على الحديد. يمكن التعرف عليها بالملاحظة الميكروسكوبية بعد إذابة أكسيد الحديد. مقاومتها تتطلب المعالجة الكيماوية للرمل والنظافة بالمنظف الصناعي الحامض (Detergent Acid)

4- مكونات العفن الجيلاتيني: (Slime Formers)

وهذه مجموعة عامة من البكتريا الهوائية والبكتريا الاختيارية والفطريات (Fungi) المكونة للرواسب الهلامية العفنة بالسّمك الكافي لرويته والإحساس به. وهذه يمكن مقاومتها بالتخلص من الأكسجين المذاب والمعالجة بالمبيدات (Biocides).

5- البكتريا المنتجة للكبريتيد: (Sulfide Producing Bacteria)

من أهم أنواع هذه هي المختزلة للكبريتات والتي تحول أيون الكبريتات SO_4^{2-} في الماء لتكون (H_2S) . وهذه البكتريا تتحرك بحرية وغير محبة للأكسجين. يمكن الكشف

عنها بالتجمعات السوداء فى انبوبة عميقة، مجال غذائى من مادة الأجار [Agar] والتي هى مادة هلامية تستخلص من الطحالب البحرية] محتويا على املاح، الكبريتات والحديد (Fe^{++}). ونوع آخر المنتج للسلفيد والذي مسمى (*Clostridium Nigrificants*) والذي يحب لدرجات الحرارة المرتفعة (*Thermophilic*). بكتريا كلوستريديوم تيتانى (*Clostridium Titani*) وهى المسببه لمرض التيتانوس (مرض يسبب تشنج بعضلات العنق والفك). وهذه تم عزلها من مياه حقول الزيت وتقاوم بالحد من نمو البكتريا الهوائية والمعالجة بالمبيدات (*Biocides*).

6- مؤكسدات الكبريت: (Sulfur Oxidizers)

البكتريا الهوائية التى تؤكسد الكبريت وتنتج حامض الكبريتيك من انواعها (*Thiobacillus, Beggiatoa*). الكائنات تتكاثر فى المجارى المائية المكشوفة التى تتداول ماء الإنتاج الحامضى وفى التربة القريبة من مصانع الكبريت.

هذه الكائنات يمكن أن تسبب مشاكل التلوث الحامضى كما تعمل على تلف المنشآت الخرسانية. ازالة ماء الغذاء من الكبريت هى أفضل وسيله لمقاومة هذه البكتريا.

2- متطلبات الغذاء ومصادر الطاقة:

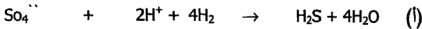
كما هو العادى بالنسبة للاشكال الأخرى لحياة النبات، حيث العناصر الأساسية للغذاء هى النيتروجين، الفسفور، البوتاسيوم، وكميات صغيرة من الأملاح المعدنية مثل المغنسيوم، الكالسيوم، الحديد. يكون مطلوب كذلك مصدر للكربون، وهذا يتراوح ما بين ثانى أكسيد الكربون إلى الهيدروكربونات مثل الميثان والأثقل منه.

فى عدم وجود ضوء الشمس، تحصل البكتريا على الطاقة اللازمة للنمو والتكاثر من أنواع مختلفة من التفاعلات الكهروكيميائية بالأكسدة. والاختزال. ربما يكون اهم هذه فى عمليات إنتاج البترول هو اختزال ايون الكبريتات SO_4^{--} فى الماء إلى H_2S . الآخر هو اكسدة الحديدوز (Fe^{++}) إلى الحديدك (Fe^{+++}).

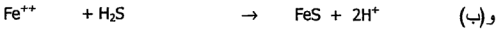
3- المشاكل المتعلقة بالبكتريا واليانها:

المشكلتين الكبيرتين نتيجة نمو البكتريا فى نظم مياه حقول البترول هما التآكل (*Corrosion*) ، العفن (*Fouling*)

أ- اكبر مساعد للبكتريا للتآكل في نظم حقن المياه هو توالد كبريتيد الهيدروجين (H_2S) في الماء الذى يكون خالى طبيعيا من الكبريت (اى ليس حامضيا). كبريتيد الهيدروجين الذى يتوالد بفعل البكتريا هو كذلك سبب رئيسى لتآكل خطوط المواسير المدفونه وعلى السطح الخارج لقيسونات البئر. من بين اخطر أنواع البكتريا المختزلة للكبريتات هي بكتريا (*Desulfavibrio*)، ومساهمتها فى تآكل الصلب هو الضعف. هذا يمكن شرحه بالمعاللات الكيماوية البسيطة التالية:



أيون الكبريتات أيون هيدروجين
جزئى
الهيدروجين



أيون الحديد كبريتيد الحديد

طبقا للمعادلة (أ) يتم استخدام كلا من ايونات الهيدروجين والهيدرجين الجزيئ بواسطة البكتريا المختزلة للكبريتات لتحويل SO_4^{--} إلى H_2S . مصدر الهيدروجين الجزيئ هو تفاعل الاختزال الكاثودى، واستهلاك الهيدروجين يساعد على استمرار التآكل وذلك بمنع حدوث الاستقطاب الكاثودى. بمعنى آخر المختزلات للكبريتات تسبب التآكل على اسطح الصلب المعرضه للمياه المالحة الخالية من الهوء الجوى بواسطة كلا من إنتاج H_2S ومنع الاستقطاب الكاثودى.

توالد الكبريتيد (Sulfide) ومنع الاستقطاب الكاثودى على اسطح الصلب يمكن كذلك توضيه بالمعالة البديلة.



(هيدروجين نرى)



الهيدروجين النرى H^+ ، المتكون على كاثودات المعدن تستخدم مباشرة لاختزال الكبريت والهيدروجين الجزيئ (H_2) لا تتم اذابته. ويبدو أن هذا هو الاليه الاكثر احتمالا.

دالتركيز من 2 إلى 20 ملجرام لتر لكبريتيد الهيدروجين (H_2S) الذى انتجته البكتريا تم اكتشافه فى مياه الحقن الطبيعية الغير حامضية بعد المرور خلال خطوط التدفق من الصلب العارى. وهذا يكفى ليسبب التشقق للصلب عالى القوة.

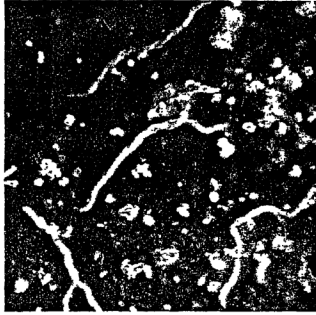
البكتريا المكونة لهلاميات العفن (Slime) [الجدول 1] يمكنها تنشيط التآكل المتبقى فى المعدن فى المياه المالحة الهواه بفعل خلايا اختلاف التهوية .

ب- تراكم الهلام العفن (Fouling) بالتكاثر الكبير للكائنات الدقيقة يقلل من معدل السريان فى المواسير ويساعد على انسداد ابار الحقن. الهلام العفن الذى تنتجه البكتريا بالإضافة إلى نواتج التآكل، الطفل، الرواسب القشرية والمواد الصغيرة الأخرى تكون خليط الذى يمكنه قفل أوجه تكوينات الحقن. النمو الكبير للبكتريا المختزلة للكبريتات ينتج ليس فقط تآكل وتآكل ثقبى ولكن يمكن أن ينتج كبريتيد حديد فى شكل جسيمات الذى يكفى لإتلاف ابار الحقن.

أبار الامداد بالمياه الضحلة المنتجة لمياه منخفضة الملوحة مع اثار من الأكسجين من المكونات الرملية أحيانا تصبح مسدودة ببكتريا الحديد.



شكل (2/10) شعيرات الدياتوم والطحالب



شكل (2/11) شعيرات بكتريا الحديد

4- عادات الوجود والنمو:

لكونها كائنات حية دقيقة فإن البكتريا من الصعب توقع أين وإلى أى حد سوف تنمو. تحاليل المياه لا تظهر الاحتمال المحدد للمشاكل الميكروبية فى نظم المياه. فرص العدوى دائما تكون موجودة ولكن مجموعة معقدة من العوامل البيئية هى التى تحدد ما إذا كان سيحدث نمو كبير ام لا.

الآتى بعض الحالات التى تساعد على النمو.

أ- الاحماض المخلوطة فى المحلول حتى 7% بالوزن. بعض الكائنات الدقيقة تتحمل الملوحة العالية ولكن النمو يكون محدودا. خلط مياه الإنتاج المالحة مع المياه العذبة قبل الحقن عادة يساعد على وجود مشاكل بكتيرية. اثار قليلة من المواد العضوية يمكن أن تساهم فى هذا الوضع.

ب- الأكسجين يتركز من اجزاء قليلة فى المليون حتى تمام التشبع تحدث مشاكل بكتيرية حادة من الوجود المتقطع للأكسجين الذى يليه فترات من الانقطاع.

ج- درجة الحرارة ما بين 30 و 55° م: وبعض الكائنات تعيش خارج هذا المجال . النمو بكثرة يتوقف عند أكثر من 80° م.

- د- انخفاض سرعات التدفق: النمو الكثير يكون عادة على الاسطح. التجمعات تكون لا عفية اى ليس لها أذنان، تقريبا حالات الركود اسفل الحماة والراسب فى الخزانات والاحواض تكون ظروف محببة للنمو، والتكاثر.
- هـ- خليط من تجمعات الكائنات الهوائية واللاهوائية والاختيارية: كثيرا من الكائنات الدقيقة يزداد نموها بالقرب من التجمعات ذات الانواع المختلفة. هذا التأثير يسمى الارتفاق (Symbiosis).

دور الأكسجين المذاب هام وعادة ليس مفهوما بوضوح. العدوى البكتيرية الحادة فى نظم مياه حقول البترول غالبا ما يصاحبها تلوث بآثار الأكسجين، ولو بطريقة متقطعة.

البكتريا المختزلة للكبريتات يمكن أن تعيش اسفل طبقات مكونات العفن (Slime) الهلامى الهوائى فى المياه تامة التهوية. الدليل على ذلك يمكن رؤيته بسرعة فى نظم التدوير لتبريد المياه بعد كشط الترسيبات الهلامية العفنة الكثيفة الهوائية فى مسامير الرباط والدعامات لاجراج التبريد، عادة يوجد كبريتيد الهيدروجين الاسود. يتكون كبريتيد الهيدروجين من تآكل الحديد بفعل H_2S الناتج بفعل البكتريا. الشكل (2/11) يوضح الات النمو على سطح المعدن. توجد حالات مشابهة عادة فى خطوط حقن المياه والخزانات حيث يوجد باستمرار اثار الأكسجين أو بجرعات متقطعة بتركيز على.

3- تولد كبريتيد الهيدروجين فى خزانات الإنتاج

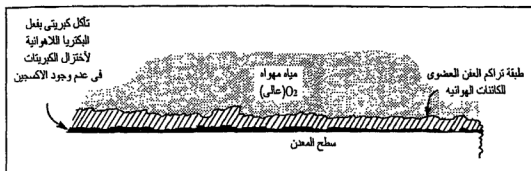
[H₂S Generation In producing Reservoirs]

لقد ثبت من حالات كثيرة حيث إنتاج الزيت والغاز من الخزانات قد تحول إلى الحموضه بعد التنشيط للفيض الثانى للاستعادة بالمياه.

مثال لهذا حقل فى كاليفورنيا حيث استخدام ماء البحر للفيض (Flooding) فى جميع الحالات التى تم تسجيلها حيث حدث هذا كان الإنتاج فى مرحلته الأولى خالى من الكبريت (Sweet). ولقد ظهر بدون شك أن الحموضه ناتجه بفعل نشاط البكتريا المختزلة للكبريتات خلال صخور الخزان. ولكن يظل السؤال، ما إذا كانت البكتريا قد دخلت مع مياه الفيض أو انها موجودة خلال التربة.

لقد أثبتت الدراسات أن البكتريا المختزلة للكبريتات يمكن أن تعيش في خزانات البترول. عمليا، وجود H_2S مدمر بسبب الخفض في قيمة الزيت والغاز، ضرورة خلو الغاز من الكبريت وزيادة التآكل للمعدات.

دراسات حالة في أربع حقول في أمريكا وكندا حيث حدثت المشكلة كشفت على المشابهات الآتية:



شكل (2/11) الحالات اللاهوائية الناتجة على سطح المعدن نتيجة

طبقة التغطية من العن العضوي بفعل البكتريا الهوائية

أ- كانت درجة حرارة الخزانات كلها أقل من 82°C . من هذه الملاحظة والمعلومات العامة أن نمو البكتريا يقل عند درجات الحرارة العالية، ظهر أن $80 - 82^\circ\text{C}$ هي أقصى مجال لدرجة حرارة الخزان حيث بعدها لا يحدث تولد للكبريتيد.

ب- في كل الحالات الأربع، مياه الفيض التي تم حقنها احتوت على تركيزات عاليه من ايون الكبريتات مقارنة لمياه التكوينات الحاملة في الخزانات.

ج- حسابات الميزان المادي (كبريت داخل - كبريت خارج) اظهرت الكفاءة التقليدية لتحويل البكتريا " SO_4 إلى H_2S في المجال من 60 - 70% من هذا، تم رسم العلاقة الآتية:

اقصى تركيز لكبريتيد الهيدروجين H_2S (جزء في المليون) تم الوصول إليه في الغاز المنتج = ملجرا/ لتر (أو جزء في المليون بالوزن) لـ SO_4 في مياه الفيض $1.5 \times$.

د- بدءا من وقت اول ظهور لكبريتيد الهيدروجين H_2S في الغاز المنتج، زاد تركيز H_2S إلى الحد الاقصى بمعدل ثابت تقريبا خلال فترة زمنية حوالى خمسة سنوات. من هذا تم رسم العلاقة الآتية:

اقصى معدل زيادة (جزء في المليون/ العام) لـ H_2S في الغاز المنتج = اقصى تركيز (محسوبا من تركيز " SO_4 في مياه الفيض $0.2 \times$)

هذه الملاحظات والخطوط الإرشادية يمكن أن تكون مفيدة فى حسابات التصميمات الهندسية ولكن لا يتم اعتبارها مؤكدة . السؤال هو ما إذا كان من الممكن منع حدوث الحموضة فى الخزان بالمعالجة الكيماوية لمياه الطفو عندما تشير الظروف إلى نمو البكتيريا. هذا الاتجاه يبدو انه مجدى اقتصاديا بسبب (1) الحجم الكبير لمياه الفيض اللازم معالجتها (2) التكاليف العالية لكيماويات التعقيم (3) احتمال فقد كيماويات فى الخزان. استخدام مياه فيض ذات محتوى منخفض من الكبريتات يتم اخذه فى الاعتبار ولكن هذا عادة غير عملى.

6- كشف وتقييم النشاط البكتيرى:

يمكن عمل العد المجهرى المباشر للبروتوزوا، بكتريا الحديد وكائنات معينة أخرى تم ترشيحها من الماء بواسطة المرشح الغشائى. ولكن العد المباشر للتجمعات العامة الهوائية والمختزلة للكبريتات ليس مجديا بالنسبة لمياه حقول البترول.

طرق التحليل المعملى المتقدمة تم تطويرها لنمو وملاحظة البكتيريا. ولكن كثيرا من الكائنات الدقيقة التى تنمو عشوائيا فى نظم المياه لا يمكن زرعها بطريقة جيدة فى المعمل. بالإضافة إلى أن كل الكائنات الدقيقة لا تنمو على أى مجال واحد للاستنبات. رغم هذه المحددات، فإن اختبارات اللوح والاستنباتات (Plate And Culture Tests) هى أفضل المتاحة من بين قياس تجمعات معظم الكائنات الحية الدقيقة.

عموما، يتم استنبات البكتيريا فى مادة خاضعة لفعل خميرة ما. والتى تسمى (Substrate) حيث تستخدم لذلك مادة (Agar) (وهذه مستخلص نباتى له خواص تشبه الجيلاتين) بالإضافة إلى المواد الغذائية الضرورية. مجال الاستنبات يتم حقه بحجم محدد من الماء المطلوب اختياره ثم التحضين لعدة أيام. بعد استنباط اللوح تنو التجمعات المرئية فى شكل نقاط على الجيل وكل من هذه يفترض انها تكاثرت من كائن واحد. بعد عدد تلك النقاط (حيث التجمعات البكتيرية) فإن عدد الكائنات فى السنتيمتر المكعب للماء الاصلى يتم تقديره.

البديل، يتم تخفيف الماء الاصلى بسلسه من الانتقالات من أنبوبة إلى أخرى لمجال الاستنبات الذى تم تلقيحه حتى تظهر آخر أنبوبة عدم حدوث نمو. الحسابات من عدد التخفيفات فى مضاعفات عشرة، تبين عدد المرات التى تم فيها تخفيف الماء إلى النقطة حيث لم يتم انتقال خلايا البكتيريا . بعملية حسابات خلفية بسيطة فإن التجمعات الأصلية فى شكل خلايا فى السنتيمتر المربع يمكن تحديدها.

مختلف المعامل تستخدم مختلف مجالات الاستتبات وبعضها يسجل العدد لأنواع معينة. معاميل مختلفة تستخدم مجالات استتبات عديدة وبعضها يسجل عدد لأنواع واجناس معينة. مجال الاستتبات المطور بواسطة معهد البترول الامريكي لاختيار مياه حقول البترول تم توفيره في زجاجات مصل خاصة للتلقيح في الموقع وهذه تستخدم عادة بواسطة شركات خدمات حقول البترول.

المتاح من هذا نوعين (1) الاصفر للبكتريا المختزلة للكبريتات (2) رقيق الفيتول الأحمر لاعداد البكتريا الهوائية العامة. تستخدم السرنجات البلاستيك التي استخدمت في المجال الطبي بعد تعقيمها لحقن مياه الاختبار خلال غطاء مطاطي على الاناء.

لكل نوع من مجالات الاستتبات، يتم تخفيفها بالتسلسل حتى يكون معامل التخفيف لا يقل عن 10⁻⁵. الزجاجات التي تم تلقيحها يتم عندئذ وضعها عند درجة حرارة 25-35 م° أو أنه يكون من المفضل خلال 5 م° لدرجة حرارة المياه الأصلية للنظام الجارى اختبارها. نمو البكتريا في زجاجات رقيق المختزل للكبريتات يتم تعليمها بتحول المحلول إلى الاسود المرئي. النمو في رقيق الفيتول والرقيق الهواء يعلم بتغير اللون من الأحمر إلى الأصفر والعكارة. أعلا تخفيف في سلسلة الزجاجات الذى يظهر نمو مؤكد (في المضاعف) تعرف مجال عد خليه البكتريا في الماء الاصلى.

تقنيات تخفيف زجاجات الرقيق المتسلسلة تكفى للاعتماد عليها وسهلة الاستخدام. تفسير وقراءة أعداد البكتريا:

القيمة العددية لاعداد البكتريا لا يمكن تفسيرها بدقة. هذه حقيقة ليست فقط للاعداد المتحصل عليها من الاختبار التخفيف الحقلى المتسلسل (14) ولكن كذلك لاختبارات العد التي تتم على عينات الماء في معامل الميكروبيولوجي. السبب الاساسى هو أن عدد البكتريا حرة الطفو في عينات الماء لا يقابل دائما المعدل المطلق لنمو البكتريا على اسطح المعدن في نظام تداول الماء.

عديد من العوامل لها تأثير على نسبة الخلايا حرة الطفو في الماء إلى الخلايا المتعلقة بالسطح. ولكن عدد البكتريا حرة الطفو مقابل عدد البكتريا في الماء، يزداد عموما عند زيادة نسبة نشاط البكتريا في النظام. وبالتالي فان عد البكتريا مفيد اساسا لاطهار ما إذا كانت هناك زيادة أو نقص أو ثبات في نشاط البكتريا خلال فترة زمنية (عند نفس نقطة اخذ العينة) وكذلك لاطهار الاختلاف بين نقط اخذ العينات. العد الثابت الذى يزداد مع الوقت عند نقطة واحدة أو الزيادة الكبيرة بين نقطتين يبين احتمال

حدوث مشاكل. فمثلاً، إذا كان العد أعلا باستمرار تحت التيار لخزان اعلى منه فوق التيار، فانه يمكن افتراض أن البكتريا تنمو في هذا الخزان الجوفى. تسرب الهواء نحو الخزان أو الظلمة يمكن عادة معرفته بزيادة العد اسفل التيار.

بينما أن التفسير الدقيق للاعداد ليس ممكناً، إلا أن مجالات العد تفيد في المساعدة فى اتخاذ القرار اثناء العمل. الجدول الآتى يوفر دليل عام للاستخدام عند الحاجة إلى الحكم من خلال كمية محدودة من البيانات. هذا الدليل له قيمة لاتخاذ القرار، ولكن يفضل تكرار الاختيارات ورؤية الاختلافات أفضل من تفسير قيم العد.

جدول دليل للتقدير العام لبيانات عد البكتريا.

نوع البكتريا	رقم العد (خلية/سم ³)	الدالة المحتملة
الختزلة للكبريتات	10 - 1	عد قليل، ليس هناك مشكله
	² 10 - 10	هناك دليل، يتم تكرار الاختيار
	³ 10 - ² 10	هناك دليل، يتم تكرار الاختبارات مع مراجعة النظام بالنسبة للتآكل والعفن الهلامى (Slimes).
	⁴ 10 - ³ 10	خطير، يحتمل للتآكل وإن الترمسيات الهلامية عالية. يتم لختيار النظام والاعداد لتوفير إجراءات العلاج.
	⁶ 10 - ⁴ 10	خطير جداً، يتم اتخاذ إجراءات العلاج فوراً
الهوائية	³ 10 - 10	عد قليل، عموماً ليست هناك مشكلة
	⁴ 10 - ³ 10	متوسط، يتم تكرار الاختيار
	⁵ 10 - ⁴ 10	هناك دليل احتمال نمو العفن الهلامى يتم تفتيش النظام فى حالة وجود الهلام
	⁶ 10 - ⁵ 10	يتم اتخاذ إجراءات العلاج خطير، خطير جداً، التفتيش على النظام لتعيين درجة ومكان الترمسيات الهلامية. يتم اعداد إجراءات العلاج

8- الاختيار المباشر للترسيبات:

عندما تظهر بيانات العد للخلايا أن هناك وجود خطير لتأثيرات البكتيريا، فإن أفضل خطوة تالية هي الفحص البصري للمعدة التي تأثرت، حتى أن العد الكبير ليس بالضرورة أن تعني أن هناك مبرر لبرنامج معالجة مكلف. ولكن إذا كان واضحاً بالجزء العام أن هناك ترسيبات عفن هلامية كثيفة أو تآكل عند العد الكبير، فإنه عندئذ يجب أن يؤخذ في الاعتبار إجراءات العلاج.

الاختبار المباشر للترسيبات السطحية تحتاج إلى الاقتراب من داخل خطوط التدفق والخزانات. النمو الكبير تسهل رؤيته كما يمكن كشط العينات لعمل التحاليل.

عند السرعات المنخفضة فإن النمو البكتيري يمكن أن يتراكم حتى سمك 1سم على جدران المواسير والأوعية. الترسبات يمكن أن تكون بنية سوداء أو رمادية ودائماً تبدو ملساء. هلام العفن البكتيري الجاف يحترق مع ظهور رائحة حامضية تاركا قليل من المتبقى أو بدون متبقى.

عينات الاختيار للتآكل ووصلات المواسير يتم دائماً الكشف عنها بالنسبة للترسيبات الهلامية مع أول انتزاع لها. العينات التي يمكن استردادها التي تتركب داخل خطوط المواسير الضخمة الحجم يمكن أن تستخدم في الكشف عن الهلام العفن في الحالات حيث ليس من المجدي توقف خط المواسير للكشف البصري المباشر.

الانقراض التي يتم جمعها بالكشط يتم دائماً عمل التحاليل المعملية لها بالنسبة للمواد العضوية الغير كربوهيدراتية التي تشير للنمو الكبير للبكتيريا. وجود سلفيد الحديد في مخلفات الكشط من خطوط المياه الضخمة الحاملة مياه بحر عادية يمكن الاعتماد عليها كمؤشر لنمو البكتيريا المختزلة للكبريتات.

9- كيمائيات مقاومة للبكتيريا

يستخدم فقط عدد محدود من المركبات الكيماوية لابطال نمو البكتيريا في نظم مياه حقول البترول. كثيراً من المواد شديدة التأثير إما أن تكون شديدة السمية للإنسان أو أن تكون مرتفعة التكاليف للاستخدام في الحجم الكبير بعملية المرة الواحدة. الشكل (3) أنواع الكيمائيات المستخدمة في الصناعات لمقاومة البكتيريا.

جدول بعض الكيماويات المقاومة للبكتريا

- | |
|---|
| 1- Alkyl - Aryl Quaternary Ammonium Chlorides |
| 2- الكلور - الهيبوكلوريتس (Hypochlorites) |
| 3- Fatty Amines And Salts |
| 4- Alky Thiocarbamates |
| 5- Acrolien |
| 6- الدهايزز Aldhydes |
| 7- الفينولات المكلورة |

الكيماويات التى تبطئ أو تعيق النشاط البكتيري عموما تسمى (Biocides) اى المبيد الحيوى. فى الواقع فان التعقيم التام نادرا ما يتم تحقيقه فى حالة الاستخدام العادى للتركيزات، محلول الكلور القوي، مثل 0.2 ال 2 بالوزن% من هيبوكلورايت الكالسيوم، يمكن تدويره خلال خطوط التدفق والخزانات لتحقيق التعقيم وتحلل واكسدة الهلام. يتم ضبط الكتلة الحجمية لمحلول الهيبوكلورايت لتوفير زمن التصاق قدرة عشرة دقائق عند معدل الفخ. يستخدم كذلك الكلور والهيبوكلورايت فى شكل كتل حجمية كبيرة بنفس الطريقة لتعقيم ابار الامداد بالمياه.

استمرار استخدام الكلور لا ينصح به فى حالة نظم المياه المنتجة نظرا لأنه مؤكسد قوى ويميل إلى ايجاد مواد صلبة. يستخدم الهيبوكلورايت الذى يتم تصنيعه اليكتروليكا لمعالجة مياه البحر الخام فوق التيار لجهاز سحب الهواء (Deaerators).

10 - الاستخدام الحقلى للمبيدات الحيوية:

المبيدات الحيوية التجارية لحقول الابار مثل (Fatty Amines Or Thio Complex ، A cetate salts ، Quaternary Ammonium Chloride ، Carbamides (Aldhydes)

هذه المبيدات الحيوية يتم عادة حقنها فى نظم المياه باستمرار بتركيز حتى 5 إلى 20 ملر/جاءم لتر. الكيماويات يمكن حقنها مباشرة بواسطة ظلمية حقن الكيماويات المعدة لقياس التدفق، و كمية من محلول فى مياه نقية منخفضة الملوحة يتم تحضيره واستخدامه لتوفير زيادة الحجم لامكان زيادة دقة القياس.

الطريقة المفضلة عموماً للمعالجة الاقتصادية لنظم المياه الضخمة تتكون من حقن 50 الى 200 ملجرام لتر لمدة 4 إلى 6 ساعة كل ثلاثة إلى خمسة ايام ثم تغيير نوع الكيماويات كل اسبوعين أو ثلاث اسابيع، تركيز الجرعة ومعدلاتها يتم ضبطه من بيانات العد للخلية.

المعالجة التقليدية للبكتريا تتكون من الحقن المتبادل لمادة Glutaraldehyde عند تركيز 1500 ملجرام لتر لمدة ساعة واحدة، وبالنسبة لـ Quaternary Ammoniumchloride بمعدل 500 ملجرام لتر لمدة ساعة واحدة. معالج m الساعة الواحدة يتم تنفيذها مرتين كل اسبوع. هذا البرنامج يعتقد انه أكثر تأثيراً عن المعالجة كل اسبوعين بتركز 150-200 ملجرام لتر لمدة 3.5 إلى 4 ساعة. يتم كشط الخطوط من أن إلى آخر مثل مرة كل اسبوع لإزالة الرواسب التي تأوى تجمعات البكتريا.

الفصل الرابع

نوعية المياه للحقن الجوفى (Water Quality For Injection)

1 - مقدمة

متطلبات نوعية المياه تتغير طبقا لاستخدام المياه. فمثلا، نوعية المياه المطلوبة للاستهلاك الأدمى تختلف عن تلك المطلوبة لمختلف الأغراض الصناعية. النوعية هى مقياس مدى تحقيق الماء لمتطلبات استخدام معين. نظر لأن معظم المياه التى يتم تناولها فى صناعة البترول تعود ثانيا إلى الأرض، فإن طبيعة تكوينات التربة هى التى تقرر نوعية المياه المطلوبة. أكثر تحديدا يمكن القول أن المقياس الأول لنوعية المياه لأغراض الحقن هو تركيز وطبيعة المادة العالقة (الصلبه) التى يمكن أن تحدث انسداد فى فتحات الصخور ومسارات التدفق. ملاحظة دقيقة وإن كانت مدهشة هى انه فى اختبارات المعمل العينة من قلب تكوينات الحقن يمكن دائما تقريبا أن تصبح مسدودة بشدة لقليل من أحجام الثقوب لمياه الحقن المستخدم فى الموقع. فى حالة عدم الترشيع الدقيق جدا، حتى أن عينات المياه الحقلية التى تم جمعها وحفظها بحرص سوف تحدث انسداد وجه قلب الصخر بما يقلل بشدة اختراق المياه أثناء اختبارات التدفق. اختبارات الفيض المعملية باستخدام (لب الصخر - Core) هى عموما لا يعتمد عليها لتقدير انسداد البئر بالمواد الصلبة العالقة.

فى العملية العادية، ابار الحقن نادرا ما يحدث لها انسداد كامل. على العكس بعض الانسداد (اعاقة طاقة الحقن) من المحتمل أن تحدث بصرف النظر عن المعالجة التى تمت للمياه.

2 - مصير المواد الصلبة عند دخولها شقوق الصخر:

كل مياه الحقن تتحوى على بعض الاجسام العالقة من مواد غير مذابة. وهذه عادة تكون مواد طفالية، أو طفالية رملية، أو رمال رقيقه، أكاسيد الحديد المائية، سلفيد الحديد، كربونات الكالسيوم، هلام غن البكتريا وكائنات حية دقيقة. مياه الإنتاج المالحة

(Produced Brines) وبعض مياه الآبار تحتوي على هيدروكربونات ثقيلة وزيوت خفيفة وهذه عادة تبلل وتغلف المواد الصلبة الأخرى.

عند تناول مشكلة الحقن وانسداد الآبار (انخفاض طاقة الحقن) فإن ذلك يجب أن تكون له علاقة مع (1) تركيز المواد الصلبة (2) قدرتها على إحداث انسداد للتقوُّب الصغيرة أو قنوات التدفق (3) قدرة مختلف التكوينات الصخرية على قبول وتخزين المواد الصلبة. هذا يدعو إلى السؤال وهو ماذا يحدث لأجسام المواد الصلبة العالقة عند دخول المياه للصخر.

تكوينات الحقن يمكن اعتبارها على أنها مرشح عالي الكفاءة. هذا المبدأ يتم تأكيده بالموجز الآتي لعدد من الدراسات المتعلقة بغزو الصخر بالمواد الصلبة الدقيقة.

(1) الحجم المؤثر لفتحات المسام في بناء المادة الصخرية (Rock Matrix) الذي يتراوح ما بين 5 إلى 15 ميكرومتر بصرف النظر عن طبيعة الصخر.

(2) لآحداث الانسداد، فإن الأجسام الصلبة يجب أن تكون صغيرة بما يكفي لدخول مسام الصخر. وإلا فإنه تتكون طبقة خارجية من قشور الترشيح والتي لها تنافذية أعلا من تلك في البناء الصخري.

(3) مسام التدفق في الصخر تكون متعرجة والمواد الصلبة الصغيرة بما يكفي لدخولها بسرعة تواجه اختناقات التي تعيق الاختراق العميق.

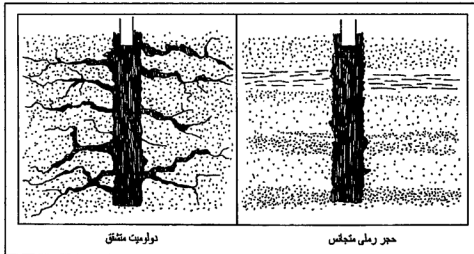
(4) في اختبارات تدفق اللب (عمق كتلة الصخر) باستخدام المياه المحتوية على مواد صلبة عالقة متجانسة ذات حجم أقل من 5 ملليمكرون، فإن اختراق أجسام المادة هو عادة لا يزيد عن 4-5 سم، وعمق أقصى اختراق يتوقف على الضغط (الأقل من ضغط التهشيم) أو حتى 350 وحدات نفاذية (350 Millidar Cies)

عند وجود خليط من أحجام المواد الصلبة (كما هو الحال لمياه الحقن)، فإنه تتكون طبقة قشور مرشحة من هذه الجسيمات الصلبة تأوى خلال وقرىبا من سطح الصخر وغالبا على السطح. أخيرا تصبح الأجسام الصلبة الصغيرة محتجزة خلال سطح طبقة القشور المرشحة. نفاذية طبقة قشور الترشيح الداخلية (الجسيمات الموجودة داخل المسام القريبة من السطح) عادة تساوى أو أكبر من تلك القشور التي على السطح.

لذلك فإن العامل الذى يؤثر بطريقة كبيرة ويحد من معدل الدخول المستمر للمياه فى البناء الشبكي للصخر هو نفاذية قشور الترشيع السطحية أو الجلد (بصرف النظر عن تأثيرات التشيع والخاصية الشعرية وقى اللزوجة). بسبب التقطر لفتحات المسام بواسطة الاجسام الغازية، فانه جزء فقط من المساحة الكلية المتاحة للمسام تكون مملوءة بحجم الاجسام. انه من المشكوك فيه أن حجم الاجسام الموجودة فى البناء الشبكي للصخر يزيد عن حجم قشور السطح عند حدوث انسداد كبير.

بالنسبة لميكانيكا الإنسداد الذى يحدث لوجه الصخر، فانه قد يكون هناك استفسار هو انه لماذا بعض التكوينات تقبل أحجام كبيرة من مياه الحقن ذات النوعية المتدنية بينما أنواع أخرى يحدث لها انخفاض سريع لطاقة استحواز وقبول المياه. الشرح الأكثر قبولاً هو أن المساحة المؤثرة لدخول المياه فى البناء الشبكي للصخر (مساحة الترشيع السطحية للصخر) تكون اكبر كثيراً فى بعض الابار عن الأخرى. فمثلاً، الدولوميت الذى به تشققات طبيعية يقبل المياه الملوثة (Dirty) أفضل من الرمال المتجانسه حتى فى حالة أن مقياس نفاذية الرمل تكون أعلا بدرجة كبيرة. ابار الحقن الكاملة فى الرمال المتجانسة لها فقط المساحة المعرضة لمسام القنوب لدخول المياه. اى تشقق أو تصدع كبير متصل بفتحة بئر الحقن يزيد كثيراً سطح الترشيع لوجه الصخر الذى يمكن أن يكون موجوداً فى ابار الحقن.

الشكل (2/12) يوضح أسلوب الاختلاف فى مساحة وجه الصخر الذى يمكن أن يكون موجود فى ابار الحقن.



شكل (2/12) يوضح الاختلاف فى مساحة وجه الصخر فى آبار الحقن

3- مصادر وخواص المواد الصلبة العالقة:

طبقا للمصدر الاصلى والتعرض السابق، فان مياه الحقن عادة تحتوى على العديد من المواد الصلبة. نواتج التآكل، الطفلة، الجسيمات نتيجة الترسبات تحدث بالإضافة إلى المواد العضوية نتيجة نشاط البكتريا. الزيت الخام والهيدروكربونات الشبه صلبه عادة تكون موجودة بكميات مختلفة فى مياه الإنتاج. المواد المخلوطة تميل إلى التكتل أو الالتصاق معا، وانه من الصعوبة الحصول على قياس للحجم. تحت المجهر يمكن ملاحظة أجسام تتراوح فى حجمها ما بين اكبر من 100 مليمكرون إلى اقل من واحد مليمكرون. حجم الأجسام معرض للتغير مع الوقت ومع التغيرات فى قلوية الماء بعد جمع عينة الماء.

كثافة خليط المواد الصلبة المدمجة يتراوح من 0.9 إلى 2 جرام على السنتيمتر المكعب بمتوسط 1.3 جرام/سم³. وهذا يكافئ لطبقة ترشيح قشرية بحجم 0.77 سم³/جرام أو 770سم³/كيلو جرام. حيث أن واحد ملجرام فى اللتر يساوى واحد كيلو جرام لكل الف متر مكعب (بفرض أن الثقل النوعى للماء = 1) عندئذ المواد الصلبة الكلية العالقة بالمجرام/ لتر $\times 770 =$ حجم قشور ترشيح بالسنتيمتر المكعب لكل 1000 م³ من الماء. عند معدل حقن 100سم³/اليوم، فان الماء المحتوى على 36 ملجرام/لتر من المواد الصلبة العالقة سوف يرسب تقريبا واحد متر مكعب من المواد الصلبة المدمجة فى فتحات وتشققات الصخر فى سنة واحدة.

النفاذية المقاسة لطبقة قشور الترشيح التى تكونت من المواد الصلبة العالقة التى وجدت عادة فى مياه الحقن هى عادة اقل من واحد وحدة نفاذية. الاجسام الصلبة الدقيقة اقل من 30 مليمكرون' المغطاه بطبقة من الزيت أو من هلام البكتريا عادة تنتج طبقة من قشور الترشيح المدمجة ذات وحدة نفاذية 0.1 أو اقل.

4- طرق تصنيف نوعيه المياه

Water Quality Rating Methods:

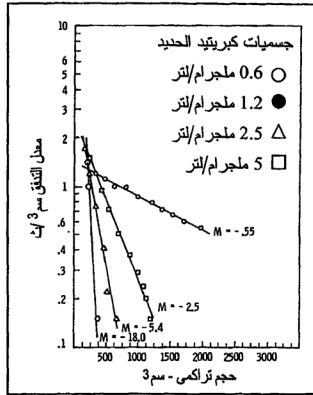
. تقنيات التوقع المؤكد لنوعية المياه المطلوبه للحقن على المدى الطويل فى ابار منفصلة لم يتم تطويره حتى الآن. الشكل الهندسى وطاقة قنوات التدفق فى الصخر لتقبل المواد الصلبة لا يمكن استنتاجها من التحاليل القياسية لللب الصخر (Core) أو من

بيانات سجل البئر. الدليل العام المبني أساسا على الخبرة هو أن تشبقات السدولوميت والحجر الجيري يمكن أن تقبل مياه محتوية على 10 إلى 30 ملجرام/لتر من المواد العالقة ولكن المياه الداخلة إلى الرمال المتجانسة لا تحتوى على أكثر من 3 إلى 5 ملجرام/لتر.

تمت محاولات كثيرة لتطوير طرق الاختبار لتقدير القياس لنوعية ولمقارنة المعدلات النسبية لنوعية الحقن لمختلف أنواع المياه.

الطريقة الأكثر استخداما التي تم الوصول إليها تتكون من اختبار معدل الترشيح باستخدام غشاء بلاستيك مسامي كمال قياسي للاختبار. قرص المرشح الغشائي يكون بقطر 47 مليمتراً وله فتحات بقطر 0.45 ملليمكرون. تتكون طريقة اختبار المرشح من مرور حجم معين من مياه الحقن خلال قرص المرشح الغشائي تحت ضغط ثابت وقياس معدل التدفق عند فترات حجمية معينة. يتم عمل مخطط لمعدل التدفق مقابل حجم دخول المياه حيث ينتج منحنى ميله يكون مؤشر لاختبار معدل الانسداد للمرشح. باستخدام قرص غشائي سبق وزنه (أو مصفوفة من قرصين متطابقين ثم وزنه)، فإن كمية المادة الصلبة المحتجزة من حجم المياه المرشحة يمكن تعيينها.

الشكل (2/13) يوضح عدد من المنحنيات الناتجة عن توقيع معدل التدفق مرشح الغشاء مقابل أحجام الدخول باستخدام مياه معده معمليا. في هذه الاختبارات المواد الصلبة الوحيدة الموجودة كانت كميات مختلفة من جسيمات كبريتيد الحديد المترسبة. في سلسلة الاختبار هذه، رقم الميل السالب (M)، الازاحة الطولية عن الأفقى لكل وجوة طول الخط) إزداد بزيادة تركيز الاجسام العالقة. الماء النقى الخالى من المواد العالقة سوف ينتج توقيع خط افقى.

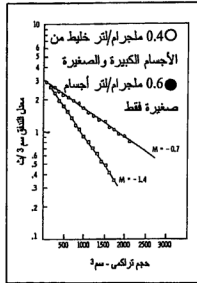


شكل (2/13) تأثير تركيز الجسيمات على توقع الاختبار لمرشح الغشاء

ميل معدل الترشيح M ، لا يقابل دائما تركيز المواد الصلبة كما هو موضح بالبيانات للشكل (3) .

توقع البيانات من اختبارات المرشح الغشائي هي مؤشرات حقيقة لنفاذية قشور الترشيح المتكونة بالمواد الصلبة في الماء الذي تم اختباره. السمك (أو الطول) لطبقة قشور الترشيح هو دلالة لتركيز المواد الصلبة، ولكن النفاذية هي كذلك تتأثر بطبيعة وحجم الأجسام. كما هو موضح في الشكل (2/14)، يمكن للأجسام الصغيرة أن تلتصق قريبا من بعضها مكونة قشور ترشيح أكثر كثافة (أقل نفاذية) مقارنة بخليط من الأجسام الكبيرة والأجسام الصغيرة. (أو الأجسام الكبيرة فقط). لهذا السبب فإن اختبارات مرشح الغشاء تبين بيانات موقعة أكثر انحدارا أكثر من الاختبارات فوق التيار حتى لو كان تركيز المواد الصلبة تحت التيار أقل منه فوفق التيار. المواد الصلبة الجيلاتينية أو اللينة مثل أكسيد الحديد أو هلام عفن البكتريا تنتج قشور ترشيح أقل نفاذية (البيانات الموقعة اشد انحدارا) عن المواد الصلبة البلورية مثل قشور الترسيبات (Scale solids). عموما يمكن استنتاج ان انحدار بيانات اختبار المرشح

الغشائي هي قياس نوعي لقدرة المواد الصلبة على انسداد فتحات مسامية صغيرة ولكنها لا توفر معلومات كمية عن اجمالي قدرة الانسداد. من الواضح ان التركيز العالي للمواد الصلبة مع الميل القوي للانسداد يعتبر أسوأ عن التركيز المتساوي ذو قدرة انسداد للمواد اقل.



شكل (2/14) تأثير توزيع حجم الجبيه

5 - دليل لتصنيف نوعية المياه الجبريية:

An Emperical Water Quality Rating Guide

مخطط البيانات الموقعة من اختبار المرشح الغشائي يمكن أن تساعد في معرفة طبيعة الانسداد للمواد الصلبة العالقة. ولكن بالنسبة للمقارنة النسبية لنوعية المياه (مياه مختلفة أو اختبارات من نقطة الى نقطة في نظام الحقن)، التعيين الكمي لتركيزات المواد الصلبة يعتبر حيوي وعموما يجب ان يكون الاختبار الأول في الرصد الروتيني لنوعية المياه.

في بعض الظروف توجد الحاجة لطريقة أكثر تحديدا لتصنيف نوعية المياه التي توفر القيمة العددية للقدرة الكلية على الانسداد. احد مثل هذه الحالات يمكن ان تكون برنامج للعلاقة بين قياس نوعية المياه مع كفاءة الحقن للبئر قبل التمدد لمياه الطفو (water Flood Expansion). قيمة التصنيف لنوعية المياه المثالية يجب ان تعتبر كلا

من التركيز والقدرة النسبية على الانسداد للمواد الصلبة. الاتي بعد طريقة مقترحة مصممة لهذا الغرض.

1- يتم تنفيذ اختبار مرشح الغشاء بالطريقة العامة القياس الأول لمعدل التدفق يتم عمله بعد ترشيح بعض من المياه وظهور التغير في معدل التدفق/ وحدة الحجم قد تم تباينه. كمية المياه التي يجب ان يتم ترشيحها قبل اخذ القياس الاول لمعدل التدفق هو حوالي 30% من الحجم الكلى الذى سيتم ترشيحه.

القياس الثانى لمعدل التدفق يتم عمله قبل نهاية الاختبار مباشرة. تأكد من قياس اجمالى سريان الماء خلال مرشح الاختبار.

مثال:

بفرض ان المياه المتسخة إلى حد ما اللازم اختبارها وأنه حوالى واحد لتر يمكن ترشيحه قبل انخفاض معدل التدفق إلى حوالى 0.2 سم³/ث. أبدأ الاختبار وتدفق 250 سم³ مكعب من المياه خلال المرشح. أوقف التدفق، أفرغ الاسطوانة وأبدأ ثانياً فى اعادة التدفق. باستخدام ساعة ميقاتية يتم قياس الزمن اللازم لترشيح 100 سم³ اضافيه. الساعة يمكن ان تبدأ عند علامة 50 سم³ على الاسطوانة وتوقف عند علامة 150 سم³ بدون اضطراب للتدفق.

احسب معدل التدفق سم³/ث. هذا يعتبر انه معدل التدفق (QA) عند الحجم التراكمى (A - CVA- Cumulative Volume) الذى عنده اوقف الساعة. فى المثال السابق كان الحجم التراكمى هو 350 سم³ (250 سم³ فى الاول + 100 سم³ أثناء قياس المعدل).

استمر فى الاختبار متتبعاً اجمالى كمية المياه المرشحه. اعمل قياس آخر لمعدل التدفق قرب نهاية الاختبار. فمثلاً، أبدأ الساعة عند 850 سم³ حجم تراكمى وأوقفها عند 950 سم³ احسب معدل التدفق الثانى (QB) بالسنتيمتر الكعب/ الثانية عند الحجم التراكمى النهائى (CVB). فى هذا المثال (CVB). تكون 950 سم³. يمكن ترشيح بعض من الماء الاضافى بعد (CVB) وهذه يتم قياسها بحيث الحجم الكلى خلال المرشح يكون معلوماً.

2- استخدام المعادلة التالية لحساب رقم الميل التجريبي (ESN) (Emperical Slope Number)

$$ESN = \log \frac{QA}{OB} \cdot \frac{2500}{CVB - CVA}$$

3- يتم تسجيل قيمة (ESN) والحجم الكلي للماء المرشح.

4- احسب الزيادة في وزن قرص الغشاء واستخدام الحجم الكلي المقاس خلاله، احسب ملجرام/ لتر للمواد الصلبة العالقة في الماء (TSS- Total Suspended Solids)

5- اصف القيمة العددية لكل من (ESN)، TSS. المجموع يمكن استخدامه كؤشر للنوعية النسبية للماء في الحقن مع التضمينات التالية.

نوعية المياه للحقن:

رقم المؤشر	النوعية العامة
اقل من 4	ممتازة - الماء مناسب لمعظم التكوينات
12-4	جيد الى متوسط
20-12	الماء يمن ان يحدث انسداد في الحجر الرملي
اكبر من 20	ضعيف - الماء يمكن ان يكون مناسب للدولميت المتشقق ولكن عموما يتم تربيته

6- انتفاخ الطفلة والنحول الى الحالة الغروية

Clay Swelling And Peptization

يمكن أن تتخفض طاقة المأخذ لأبار الحقن في حالة:

أ- أن تكون صخور مكونات التربة محتوية على كمية كافية من نوع معين من الطفلة خاصة (Montmorillonite)

ب- انخفاض الايونات ثنائية التكافؤ في مياه الحقن (الكالسيوم والمغنسيوم). وجود هذا التأثير الى حد الخطورة في مياه الفيض يبدو ان يكون نادرا ولكن الخطر يتم معرفته عند الحقن في تكوينات من الحجر الرملي (Sand Stone). المياه العذبة ذات الملوحة المنخفضة عموما لا تسبب اتلاف لنفاذية التكوينات المحتوية على الطفلة في حالة ان 10% أو اكثر من الكاتايونات المذابة في مياه التكوينات الارضية وفي مياه الحقن هي كاتايونات الكالسيوم والمغنسيوم مقابل.

$$10\% = \frac{100 \text{ (ملجرام/ لتر } Mg^{++} + Ca^{++})}{\text{ملجرام/ لتر } Mg^{++} + Ca^{++} + Na^{+}}$$

يتم مراجعة التحاليل للمواد المعدنية لمكونات التربة ومياه الحقن قبل بدء الحقن لتعيين ما إذا كان كل كاتأيونات الماء محتوية على أقل نسبة مطلوبة من الكاتأيونات ثنائية التكافؤ. في حالة وجود شك بخصوص حساسية الطفلة لنوع معين من التكوينات يمكن عمل اختبار اللب (Cretest) لتعيين ما إذا كان هناك احتمال فقد في النفاذية من الطفو بمياه منخفضة الملوحة.

الفصل الخامس

إزالة المواد الصلبة والزيوت Solids And Oil Removal

1 - مقدمة

معظم التكاليف في ترويق المياه في عمليات انتاج البترول هي في اعداد المياه لتكون صالحة للحقن الجوفى (Subsurface Injection). إزالة الزيوت المشتته والمواد الزيتية الصلبة قبل الصرف السطحي (على الارض أو فى البحر) هي كذلك مشكلة صعبة ومكلفة فى الاماكن حيث القيود البيئية على صرف الملوثات.

فى الفصل (4) تم تناول الطبيعة العامة للمواد العالقة فى مياه حقول البترول، ودورها فى انسداد آبار الحقن، ومشكلة معرفة نوعية مياه الحقن. فى هذا الفصل تلخيص لإزالة المواد الصلبة والزيوت فى عمليات انتاج البترول.

2 - إزالة المواد الصلبة من امادات المياه السطحية

مياه الامداد أو التعويض للحقن الجوفى (Inland Flooding) غالبا ما يكون من مياه الابار ولكن احيانا تؤخذ المياه مباشرة من الانهار أو البحيرات. ابار امداد المياه يفضل ان تكون من الخزانات الجوفية العميقة نسبيا الحاملة للمياه الخمضاء (Brackish Water) أو المياه المالحة والتي لا تناسب الاستهلاك الأدامى والحيوانى أو الزراعى. أحيانا تستخدم المياه العذبة عندما يتوفر مصدر الامداد. طبيعى ان يستخدم ماء البحر فى حالة الابار البحرية أو التى على طول الساحل. بعض مياه الابار العميقة تحتوى اقل من 5 ملجرام/لتر من المواد الصلبة العالقة وتكون خالية من الهيدروكربونات والاكسجين المذاب. هذه المياه يمكن حقنها مباشرة بدون المعالجة لازالة المواد الصلبة ولكن يتم تدوالها كلية فى نظم مغلقة لمنع تلوث الهواء.

مياه الابار الضحلة من الخزانات الجوفية الرملية تكون عادة بها عكارة لاكثر من 10 ملجرام/ لتر من الطفلة، طمى السيليكا، اكاسيد الحديد. ابار الامداد بالمياه التى أنشئت على طول شواطئ الانهار، البحيرات والبحر يمكن كذلك ان تنتج مياه بها وساخات عند بد الضخ. تركيز المواد العالقة يقل عادة مع مرور الوقت واستمرار

إنتاج البئر. السحب الأولي بالمحتوى العالي من المواد الصلبة العالقة لا يسمح بدخوله إبار الحقن. الاداء الجيد هو استمرار ضخ البئر لعدة أسابيع حتى ثبات المحتوى من اجمالي المواد الصلبة العالقة قبل استخدام المياه في الحقن. البديل، هو استخدام مرشحات مؤقتة. كقاعدة عامة، مصادر المياه الضحلة والسطحية تحتوي على اكسجين مذاب ولكن المحتوى من الاكسجين يمكن ان يكون أقل من مستويات التشبع. عندما تكون اى كمية من الأكسجين المذاب اكبر من 0.3 ملجرام/ لتر طبيعيا في الماء، فانه يصرح بتقنية المياه في نظم المعالجة المفتوحة بدون الحماية من دخول هواء إضافي المنطق هنا هو ان الاكسجين يلزم ازالته خاصة إذا كانت مياه الامداد يتم خلطها مع مياه الانتاج (Produced Water) قبل الحقن.

3- النظام المفتوح للترويق:

المعالجة بالنظام المفتوح تفيد تحديدا في ترويق المياه السطحية المحتوية على اكثر من 50 ملجرام/ لتر من المواد الصلبة العالقة (باستمرار أو احيانا) ذات حجم جبيبات المتوسط اقل من 20 ميكروميتر (ميكرون، مليتيكرون). عموما، ازالة المواد الصلبة العالقة الكبيرة الحجم وعالية الكثافة بالترسيب الطبيعي عند الضرورة. تضاف الكيماويات مثل كبريتات الحديد أو الالمونيوم بمعدلات يتم تحديدها بعدة اختبارات. الشحنات السطحية (جهد زيتا السالب - (Zeta Potential -ve) الموجود طبيعيا على الاجسام الصلبة الصغيرة يتم معادلتها جزئيا بكيماويات الترويب بما يسمح للجسم العالق للاقتراب من بعضه ليكون كتل أكبر حجما . ثم يزداد التكتل بواسطة المواد الجيلاتينية منها رواسب اكسيد الحديد المائي أو ايدروكسيد الالمونيوم، وهذه تحتصن تكتلاب الأجسام الصغيرة الى زغبات اكبر (Flocs). عادة تستخدم مساعدات تكون الزعبات والترويب مثل السيليكا المنشطة (المائية) واليمرات المخلقة من البولي اليكتروليت مع المروب الأولى من الحديد أو الالمونيوم. في بعض المياه، المحتوية على مروبات طبيعية اى الحديد المذاب، فانه يتم استخدام بلمرات الاضافة من البولي اليكتروليت فقط بدون مروب اولى. الترويب وتكون الزعبات الثقيلة يتأثر بشدة بقلوية الماء. بالنسبة لمروب الالمونيوم افضل رقم هيدروجيني هو من 6-7 ، ولكن الرقم الهيدروجيني للحديد يمكن أن يتغير ما بين 4 إلى 10. التحكم في الرقم الهيدروجيني هو جزء هام من برنامج الاختبار الأولى والمعالجة الكيماوية الروتينية أثناء استمرار العمل.

عامل آخر يجب التحكم فيه فى عملية الترغيب والترويب وهو معدل التقليل أو الخلط. الأداء القياسى هو يعمل الخلط الأولى السريع لانتشار الكيماويات يليه فترة التقليل البطئ التى تسمح بالزغبات المحتوية على المواد الصلبة لتتجمد وترسب. تصميمات خاصة بالتدفق خلال أحواض من الخرسانة تستخدم فى محطات معالجة المياه الضخمة. فى استخدامات حقول البترول، يفضل عموماً استخدام أحواض من الصلب وهى المروقات التى تعمل بالتصاق المواد الصلبة (Solid Contact Clarifiers)، حيث يوجد نظام تدوير الحماة بما يسمح للكيماويات والمياه الداخلة للتفاعل فى وجود المواد الصلبة التى تكونت، تركيز الحماة مع الإزالة المستمرة، وسحب المياه العالجة والتى يتم بعد ذلك ترشيحها لإزالة أى مواد صلبة عالقة متبقية.

إرشادات للمياه السطحية

يستخدم الترشيح عادة كطريقة وحيدة لإزالة المواد الصلبة عندما يكون تركيز المواد الصلبة العالقة منخفضاً وأن معظم حجم الجسيمات العالقة يكون نسبياً أكبر من 10 ميكرون. بعض الانشاءات (الغير بحرية) تستخدم مرشحات الجاذبية المفتوحة لمعالجة الأحجام الكبيرة من مياه البحر. وهذه تكون عبارة عن أحواض خرسانية مزودة بالصرف السفلى الذى يوضع فوق طبقات من الزلط المدرج تعلوها مجال الترشيح الرملى. طبقة الترشيح العليا تكون بسبك 30-45 سم ويكون القطر للمؤثر بحيث 90% أكبر من 0.4 ملليمتر. معدل التدفق السفلى بالجاذبية يترواح ما بين 1.5 - 6.5 لتر فى الدقيقة/ المتر المربع من سطح المرشح.

مرشحات الضغط ذات الطبقة المدرجة تستخدم لترشيح مياه البحر المهباه فى البحر، المياه السطحية على الأرض، خاصة فى الأماكن البعيدة حيث يكون اجمالى حجم المياه صغير نسبياً.

كفاءة مرشحات الضغط فى إزالة الأجسام الصغيرة أكبر من 20 ميكرون يتم تحسينها بالتغذية بمساعد الترويب من البولى البكتروليت العضوى بجرعة من 0.2 الى 2 ملجرام/ لتر فى خط المياه فوق التيار لوحات الترشيح. هذه التقنية تعمل فى حالة مرشحات الضغط ذات الطبقة العميقة بالتدفق العلوى. نقطة التغذية والحقن للبولى البكتروليت يجب تحديدها لتوفر زمن التصاق لا يقل عن واحد دقيقة قبل الوصول الى

المرشح. وقد ثبت أن مرشحات التدفق العلوى مع التغذية المسبقة بالبولى اليكترووليت ازالت المواد الصلبة العالقة من مياه البحر بمتوسط 80 ملجرام/ لتر الى 2-3 ملجرام/ لتر حيث كانت المواد الصلبة العالقة من جسيمات السطح ذات حجم حبيبات من 1 إلى 10 ميكرون . بعض الانشاءات البحرية تتقى مياه البحر باستخدام المرشحات الديتومية (Diatomaceous Earth). كما تستخدم هذه الطريقة فى معالجة المياه العدوانية المنزلية ومياه الصرف الصناعى عند استخدامها فى امدادات الفيض (Flood Water) المرشحات الدياتومية تستخدم جزيئات الدياتوم الرفيعة (الدياتوم هو نبات يحتوى على السليكا والتي تظل بعد جفافه). وحدات الترشيح تحتوى على عدد من الواح المصافى أو الألواح المغطاة بالخيوط المنسوجة. كل لوح عبارة عن مرشح فى مجموعة التى تتجمع إلى مخرج مياه واحد. النسيج المغطى للألواح أو المصافى يتم تغطيته مسبقا بردغة من الدياتوم قبل كل دورة. المواد الصلبة يتم احتجازها بوساطة قشور الدياتوم المتركمة. معدل التغذية بالدياتوم هي 5 الى 15 جزء فى المليون فى المياه الخام قبل وحدة الترشيح . مرشحات الدياتوم تعمل بمعدل 0.05 م³/ الدقيقة/ م² مقارنة بـ 0.6 م³/ دقيقة/ م² لبعض المرشحات ذات التدفق العلوى والمعدل العالى والتي تعمل بالضغط. ولكن المساحة السطحية فى مرشح الدياتوم لوحدة المساحة المشغولة هي حوالى 20 ضعف اكبر من تلك للمرشحات الثابتة التى تعمل بالضغط.

عند الاداء الجيد فان المرشحات الدياتومية يمكنها ازالة جسيمات صغيرة حتى قطر 0.5 ميكرون . ولكن لها عدة عيوب بالنسبة للتطبيقات العادية فى حقول البترول. اقصى احمال من المواد الصلبة فى المياه المطلوب معالجتها هو 30 ملجرام/ لتر، كما انها تتطلب انتباه من أن الى اخر، التخلص من الدياتوم المستخدم يعتبر مشكلة وان المصفاه تتلف بسهولة وهذا يسمى بالتسرب. تم تحديث دياتومي مبسط باستخدام مصافى انبوبية وقشور الترشيح رطبه أو جافة بالدفق (Flushing) والذي ابعد كثيرا من المشاكل المرتبطة بعمليات الدياتوم التقليدية.

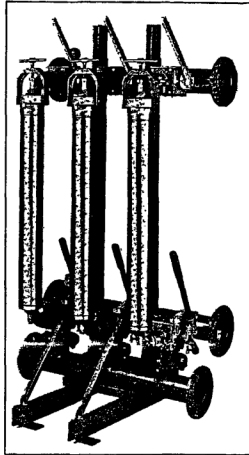
يستخدم كثيرا من انواع الفصل بالطرد المركزي لازالة الاجسام اكبر من 40 ميكرون. افضل تصميم هو السيكلون الاستاتيكي (Static Sycclone) يشبه لنلك المستخدمه لخفض المحتوى من المواد الصلبة فى تدوير سوائل الحفر. بعض الجسيمات الصغيرة حتى 5 ميكرون يتم ازلتها ولكن كفاءة الازالة للاجسام الاصغر

من 20-30 ميكرون منخفضة جدا. أفضل استخدام لأجهزة الفصل بالسكلون فى ترويق المياه هو خفض للحمل من المواد الصلبة فوق التيار للمرشحات الديناميه او المروقات ذات المواد الصلبة الملتصقة (Solid Contact Clarifiers) حيث حدود المساحة المتاحة لا تسمح باستخدام احواض الترسيب الحر.

المرشحات الأنبوبية ومرشحات الخرطوشة متاحة بتصميمات مختلفة. الخرطوشة منخفضة التكاليف التى يتم التخلص منها تستخدم لمراجعة المرشحات (Gurd Filters) تحت التيار للمرشحات أو المراتق الرئيسية وذلك لحجز الجسيمات المحمولة والشاردة (Stray Carry Over Particles). وهذه تستخدم لازالة الرمال أو أى اجسام مسببه للاحتكاك على رأس ظلمبات الضغط موجب الازاحة . وهى تستخدم كذلك كمرشحات نهائية عند رأس بئر الحقن المنفرد. الطاقة المنخفضة لحجز المواد الصلبة ومشكلة التخلص من الخرطوشة يحد من استخدام هذه الخرطوشة كمرشح عدا لنظم الحجم الصغير من المياه أو لمراجعة المرشحات كما سبق ذكره. عناصر الخرطوشة تزيل المواد الصلبة التى تتراوح ما بين أقل من 1 ملليمكرون حتى اكبر من 100 ملليمكرون ولكن افضل مجال للحجز هو من 10 الى 25 ملليمكرون فى حقول البترول.

مرشحات الضغط الانبوبية فى الخط متاحة مع عناصر مناسبة التى تبعد الحاجة لاستبدال الخرطوشة من آن إلى آخر والتخلص منها. العناصر هى الغسيل العكسى فى المكان إما ليا أو يدويا . الشكل (2/15) يوضح المظهر الخارجى للمرشح الانبوبي الذى يعمل يدويا. عند الاستخدام للمياه الغير مرشحة تدخل من مدخل عند القاع وتنفق لاعلا وحول العناصر الدخلية للمرشح التى هى مصافى من الصلب المقاوم أو من المنسوجات المسلحة بتقويات من الصلب المقاوم. الكم الاسطوانى من المنسوجات (Woven fabric Sleeves) لها مستويات حجز صغيرة حتى 1-3 ملليمكرون. المصافى من المعدن المتقرب أو من شبكه الاسلاك المنسوجة تحجز ما بين 25 حتى 1600 ملليمكرون وهذه توفر الحرية فى اختيار المجال لمتطلبات معينة. بعد الترويق اثناء المرور خلال حوائط عناصر الانبوب، يتحرك الماء النظيف الى ماسورة التجميع العلوية ثم الى الاستخدام. وحدات الغسيل العكسى الداخلى تستخدم المياه المرشحة من العناصر التى فى الخدمة لدفق ونظافة عنصر اخر. مكونات المرشح الواحد تحتوى

على 2-16 عناصر انبوبية توفر مساحة ترشيح 3.75 متر مربع. يمكن استخدام تجهيزات متعددة لتوفير طاقة كبيرة.



شكل (2/15) المظهر الخارجى للوحدة اليدوية بثلاث عناصر

لريق مياه الأنااع: Clarification Of Produced Water

التقنيات والمعدة المطلوبة لتحقيق النظافة لمياه الإنتاج المحتوية على الزيت والمواد الصلبة الزيتية تختلف عن الطرق السابق مناقشتها لامتدادات المياه السطحية المحتوية على مواد زيتية حرة فقط. فى الواقع، تم إنفاق الكثير فى محاولات لاستخدام الطرق التقليدية لازالة المواد الصلبة لمعالجة المياه المالحة الزيتية.

معالجة المياه المالحة الزيتية المنتجة بالنظام المفتوح، وبالتحديد تلك المحتوية على كبريتيد الهيدروجين، يمكن ان يولد كميات ضخمة من المواد الصلبة الجديدة. التعرض للهواء الجوى يساعد على ترسيب كربونات الكالسيوم، عنصر الكبريت، اكاسيد الحديد

وكبريتيد الحديد (Iron Sulfides)، بتخيز الهيدروكربونات الخفيفة وأكسدة المكونات الثقيلة (Heavier Fractions) يزيد التصاق طبقات الزيت على المواد الصلبة الأخرى ويعمل على ثبات المستحلبات الصمغية. كذلك تزداد حدة التآكل لهذه الأسباب، معظم نظم تداول مياه الإنتاج تكون مغلقة لمنع وصول ودخول الهواء.

نظام الترشيح المغلق: Closed System Filtration

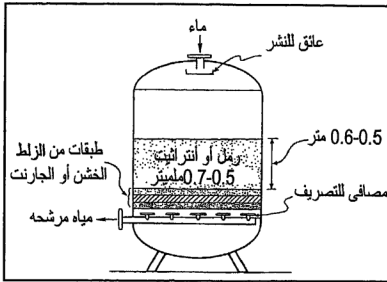
المرشحات المعلقة في الخط التي تعمل بالضغط هي المستخدمة كمعدة لازالة المواد الصلبة لمياه الإنتاج نظرا لبساطتها وانخفاض تكلفتها. كفاءتها عموما منخفضة بعد عدة اشهر بسبب تراكمت (Fouling) الهيدروكربونات ونمو وتكاثر البكتريا. عدد محدود من الانشاءات يستخدم البخار والمنظفات أو النظافة بالمذيب طبقا لجدول منتظم للمحافظة على طبقات الترشيح. مثل هذا العمل عموما غير مجدى في عمليات حقول البترول العادية.

الشكل (2/16) يوضح مكونات نموذج لمرشح الضغط بالتدفق السفلى. مجال الترشيح المفضل هو الرمل المدرج وفحم الانثرايث. معدلات التحميل السطحي هي 0.1 متر مكعب/ الدقيقة/ المتر المربع. حجم الحبيبات الأكبر يوفر دورات ترشيح أطول ومعدلات تدفق أعلا ولكن الكفاءة للأجسام الصغيرة أقل من 20 ملليمكرون تنخفض.

طبقات الترشيح متعددة المجال توفر ترشيح دقيق وغير دقيق (في شكل التدفق السفلى) مع الاختراق للطبقة العميقة وطول دورات المرشح عند معدلات التدفق العالية. نموذج للمرشح متعدد المجال يحتوى على طبقة من الانثرايثت بسبك 1-1.5 متر تعلو طبقة من الرمل بسبك 0.5 ملليمتر وسبك الطبقة 0.2 متر، طبقة أو أكثر من الجارنيت (Granet) أى العقيق الأحمر بسبك 2 ملليمتر أو الزلط اسفل الرمل. الطاقة هي 0.8 متر مكعب/ الدقيقة/ المتر المربع.

فى كل طبقة المرشحات، حجم الحبيبات وضغط الماء يحددا معدل التدفق. معدل التدفق يحدد الدخول وعدد وحدات الترشيح المطلوبة. مع انسداد المجال بالمواد الصلبة، فان السرعة بين الحبيبات عند معدل تدفق معين تزداد حتى تضغط قوى القص اجزاء من الطبقة وتفتتها هيدروليكيًا. بعض من الاجسام المحتجزة عندئذ تنسرب مع المياه الخارجة.

ضغط التشغيل العادى للمرشحات ذات الطبقة الرأسية متعددة المجال هو حوالى 0.75 رطل/ البوصة المربعة. عند انخفاض الضغط عبر الطبقة ويصل الى 3.6 رطل/البوصة المربعة فان دورة الترشيح تنتهى، وينعكس اتجاه التدفق ويتم الغسيل العكسى للطبقة لتجنب تفتت المادة الصلبة. فى المرشحات عالية المعدل، الانخفاض فى الضغط المسموح به هو اكبر بـ 1.5- 2 ضعف. معدلات الغسيل العكسى يتم تعيينها طبقا لتقييم الطبقة ويجب ان تكون كافية لتمدد حجم الطبقات العليا بحوالى 20-60% الى اعلا فى المنطقة الحرة.



شكل (2/16) مرشح الضغط بالتدفق السفلى

مرشحات التدفق العلوى تستخدم طبقات متعددة وهى تشبه طبيعيا نوع التدفق السفلى . لتمدد الزائد للطبقة عن التدفق الطبيعى لاعلا (0.3 متر مكعب/ الدقيقة/المتر المكعب) يمكن حجهه بجريدة من الصلب عند اعلا الطبقة . الماء الداخلى إلى القاع يقابله أولا الطبقة الخسنة وأخيرا الطبقة الرفيعة العليا. مع معدلات التدفقات العالية، الحبيبات الدقيقة تخترق الطبقات السفلى، وتحتجز فى الطبقات العليا ذات الحبيبات الدقيقة. طبقا لتوزيع حجم الحبيبات، فان كل الطبقة يمكن أن تمتلئ تماما بالمواد الصلبة عند نهاية دورة الترشيح. نظافة الطبقة تتم أولا بتمدد الطبقة بالهواء أو الغاز الطبيعى ثم حقن خليط من الهواء أو الغاز مع الماء لدفع المواد الصلبة المحتجزة.

كما ذكر سابقاً، الترشيع بالطبقة العميقة بالتدفق العلوى باستخدام البولى
الايكتروليت السابق اضافته قبل المرشح استخدم بنجاح حيث تزال المواد الصلبة اقل
من 10 ملليمكرون. نفس النوع للنظام بالتغذية المسبقة بالبولى الايكتروليت موجب
الشحنة وطبقات الرمل الخشبة نسبياً يستخدم للجمع بين التصاق الزيت (Oil
Coalescer) والترشيح. يضاف المنظف الصناعى من أن الى اخر لدفق المياه اثناء
التطافة بالغاز/الماء وذلك لغسيل الزيت العالق فى الوسط الرملى.

- 1- متوسط نسبة مياه الإنتاج - الزيت يزداد
2- عدد آبار حقن المياه يزداد لأن معظم الآبار تتحول إلى الاستعادة الثانوية أو الثلاثية (Recovery).

3- المحاذير من التلوث السطحي بما يحد من الصرف السطحي.

الزيت المتبقى في مجال المياه المنتجة عادة يوجد خاليا من الزيوت المحتجزة، الزيت المستحلب، الزيت الملتصق بالاجسام الصلبة. الزيت الحر عادة يتصف كجزء الذي يفصل ويطفو الى سطح الماء عند وجوده في حوض تجميع أو حجز أو في وعاء الكشط (Skimming Vessel). يوجد الزيت المستحلب كتشتت ثابت إلى حد ما من نقاط صغيرة. كل نقطة من المستحلب لها طبقة خارجية أو جلد من عامل تثبيت المستحلب. الطبقة السطحية تكون شحنة كهربائية بالقوة الكافية لإنتاج التناثر التبادلي لنقاط أخرى من النقاط ذات الشحنة المتماثلة وبذا تعيق الالتصاق أو تلاقى عدة نقاط لتكوين كتلة كبيرة.

معدل الفصل بالجاذبية للزيت المشتت من الماء يتحدد أساسا بفرق الكثافة بين المجالين السائلين الغير مذابين، حجم نقاط الزيت ولزوجة الماء.

عند ثبات كل العوامل، معدل الصعود أو الهبوط للجسم الكروي الصغير (1-100 ملليمكرون) في الماء هو تقريبا يتناسب مع مربع متوسط نصف القطر. السرعة النهائية (V) تكون طبقا للمعادلة الآتية:

$$V = \frac{2ga^2(d_1 - d_2)}{gm}$$

حيث:

a = نصف قطر الجسم الكروي بالسنتيمتر.

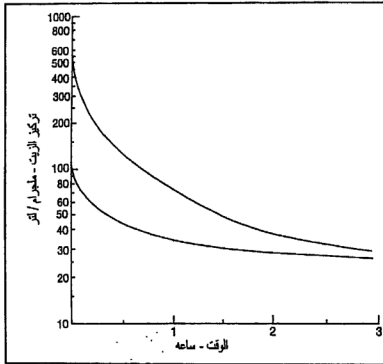
d₁، d₂ = كثافات الماء، الجسم الكروي بالتتالي. بالجرام/سم³.

m = معامل لزوجة الماء باليوبز (In Poises)

g = ثابت الجاذبية سم/ثانية².

الأملح المذابة في الماء تزيد من الكثافة ولكن كذلك تزيد لزوجة الماء والتي بالتالي تبطل من سرعة الصعود أو الهبوط. المعدلات التقليدية للفصل بالجاذبية للزيت

الخام من المياه المالحة المنتجة مع الزيت في أحواض التجميع الحقلية (Field Holding Tanks) موضح في الشكل (2/18). يمكن ملاحظة أن معدل الفصل ينحني سريعا في الساعة الأولى ويصبح منخفضا بعد ساعتين. عموما زمن المكث حوالى ساعتين يكون كافيا لإزالة معظم الزيت الذى ينفصل بالجاذبية ولكن أحواض التجميع والمكث يجب ان تصمم جيدا مع توفير ألواح الاعاقة (Baffling) لتجنب قصر المسافة (Short Circuiting) بصرف النظر عن حجم الحوض. عند ثبات كل الحالات ولا يوجد تغيير فى طبيعة الزيت والماء، فإن تركيز الزيت فى المجال المائى بعد فترة مكث لمدة ساعتين أو أكثر تميل الى اعتمادها على المحتوى الأولي من الزيت كالموضح فى المنحنيات فى الشكل (2/18)



شكل (2/18) للفصل بالجاذبية للزيوت الخام
من المياه المالحة - المعدلات التقليدية

العوامل ذات التأثير على تشتت الزيت وثباته:

Factors Influencing Oil Dispersion And Stabilization

حتى أن الزيت النقي يمكن أن يتكسر إلى نقاط صغيرة وينتشر في الماء. الطاقة الميكانيكية اللازمة تعتمد إلى حد كبير على الجذب بين السطحى للماء للزيت

(Interfacial Tension). الجذب بين السطحى هو القوة اللازمة لقص الحد بين الزيت الماء ويقاس بالداين على السنتمتر.

الزيوت الخام ليست نقيه اطلاقا حيث تحتوى عديد من المواد التى ليست هيدروكربونات بسيطة. بعض المكونات تحتوى على ذرات الأكسجين والنيتروجين فى بنائها الجزيئ الذى يعطيها الرغبة فى الماء. تلك المسماء المجموعات القطبية تعمل كعوامل نشاط سطحى (Surfactants) طبيعية وتخفض كلا من الجذب السطى والبين السطحى بما يجعل الخلط المتبادل للزيت والماء سهلا.

طبقا لطبيعية مادة النشاط السطحى الموجودة والى حد ما للنسبة الحجمية للسوائل الرئيسية، الزيوت الخام، والماء يمكن ان ينتج مستحلبات الماء فى الزيت (W/O) أو الزيت فى الماء (O/W). معظم المستحلبات هى من نوع الماء فى الزيت حيث ان الماء هى المجال الداخلى المشئت. فقط عدد محدود من الزيوت الخام تنتج طبيعيا العكس اى مستحلبات الزيت فى الماء (O/W). هذه يكون من الصعب تكسيرها ومياه الانتاج المفصولة عادة تحتجز كميات كبيرة من الزيت المشئت.

بعض مستحلبات الزيت الخام تتكون من الزيت المنتشر فى نقاط الماء والتى بدورها تنتشر فى الزيت، المجال الخارجى المستمر (O/W/O). مثل هذا المستحلب المعقد يحتمل حدوثه طبيعيا الى حد ما ولكنه لوحظ فى عديد من الحالات عند الانتاج من الآبار التى تعالج بمادة الامين (Amine) المنتشرة فى الزيت كمثبط للتآكل. معروف انه يحدث تغير وانقلاب للمستحلب عند انتاج مجموعة من الآبار الى بطارية من الخزانات المجمة وكلها معالج بمثبط تآكل خلال فترة زمنية قصيرة. موجه المثبط عاليه التركيز الداخلة الى وحدة معالجة المستحلب تنتج زيت ردى (bad Oil) الذى يلزم تدويره لخفض المحتوى من الماء قبل الانتقال (Custody Transfer). فى هذه الحالة، لوحظ أن حمل الزيت فى المجال المائى زاد كذلك.

الاختبارات العملية اوضحت انه مع زيت خام معين أن تركيز المثبط للتآكل بـ 15-30 ملجرام/لتر يخفض الجذب السطحى بين الزيت والماء ويساعد على انتشار الزيت فى الماء. كما سبق توضيحه فان مكونات الامين فى المثبطات العادية لحقول البترول لها خواص جذب سطحى وازالة كيميائية للاستحلاب وتضاف احيانا لاستحلاب الزيت فى الماء.

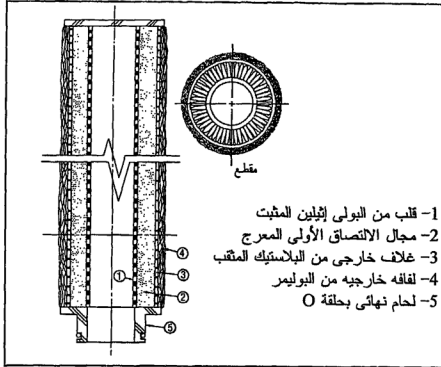
مصدر آخر لخفض الجذب السطحي هو مواد إزالة الاستحلاب مثل الكيماويات المستخدمة لكسر مستحلب الماء في الزيت في العمليات كذلك فقد أوضحت الاختبارات العملية حتى ان زيادة قليلة من كيماويات إزالة الاستحلاب اكثر من المطلوب لكسر المستحلب الأولى يمكن ان تسبب انتقال الزيت الى مياه الانتاج. المشكلة تكون حادة تحديدا عند وجود مستحلبات (O / W) التي تم تثبيتها بالمثبط وعند إضافة إزالة الاستحلاب (Demulsifier) اعلا من العادي لإنتاج زيت يمكن بيعه. الموقف الاخير يحدث عادة عندما يكون الحجم الداخل يزيد عن الطاقة التصميمية لمعدة معالجة الزيت. بالإضافة لمواد النشاط السطحي الطبيعية والمضافة في مسار السائل المنتج ، فان العوامل الميكانيكية تزيد من مشكلة حمل الزيت. طلبات الطرد المركزي بالتحميل الزائد والتي تدور عند سرعات زائدة يمكن ان تعمل كعامل تجانس وتثبيت انتشار الزيت في الماء. وكذلك فان تصادم السائل عند الانحناء الحاد للمواسير وكذلك الطرطشة داخل سطح الخزان لهم نفس التأثير.

إزالة الزيت والمواد الصلبة الزيتية بالالتحام:

Removal Of Oil And Oily Solids By Coalescence

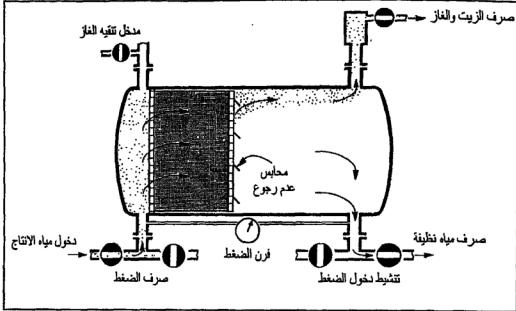
في الشكل (2/19) وعاء الالتحام موضح حيث يأخذ المياه من جذب المياه الحر (Free Water Knockout) ومعالج المستحلب. بعض الالتحامات ليست الا غرف احواض مجهزة بعوائق التي تعكس اتجاه التدفق عدة مرات للعمل على فصل الزيت المحتجز ولكن في حالة تفكك. آخريين يستخدموا مجال التلاحم حبيبي مثل الرمل متوسط الخشونة أو حبيبات الكربون التي تعمل على حجز وتركيز حبيبات الزيت الى أحجام اكبر والتي تنفصل بسرعة اكبر. مجالات الالتحام الحبيبية معرضة لتراكم كتل من المواد الصلبة الزيتية بنفس الاسلوب كما في حالة المرشحات.

نقاط الزيت المحتجزة الصغيرة جدا بحيث لا ترتفع بسرعة لا مكان الفصل بالجاذبية يمكن ان تتصادم وتلتحم الى حبيبات اكبر وذلك بالمرور خلال مجال من البلاستيك مثقب قابل للتبلل بالزيت (Oelophilic - Oil Wattable) مثل البولي بروبيلين أو البولي يوريثين الرغوى أو النسيج (Foam Or Fabric). احد التجهيزات لهذا النوع موضح في الشكل (2/19) عند الاستخدام يتدفق الماء الزيتي الى داخل الخرطوشة ثم الى الخارج خلال الجدران حيث يحدث الالتحام. يستخدم عديد من الخرطوش في غرفة واحدة لتكوال احجام ضخمة من الماء.



شكل (2/19) مرشح الخرطوشه لالتصاق الزيت (سائل فى سائل)

مجال الفوم (الرغوى) من البلاستيك للالتحام يمكن ان يتعامل مع مياه الانتاج التى تحتوى على قليل أو لا تحتوى على مواد صلبة تبئل بالزيت ولكن تراكم المواد الصلبة الزيتية (Fouling) عادة يسبب مشاكل. فى جهاز الفصل بالفوم الذى يبئل بالزيت المصمم لازالة كلا من الزيت والمواد الصلبة المتبلة بالزيت موضح فى الشكل (2/20). الزيت الخفيف الملتحم يتحرك خلال حائط الفوم ويسحب أليا الى الخارج. الزيت الثقيل، المواد الصلبة الزيتية والبارافينات تحتجز فى جسم الفوم بعمليات الامصاص، الالتحام، الحجز. مع زيادة الانسداد فى جسم الفوم، يزداد الفقد فى الضغط والذى ينشط دورة التنشيط أليا. اثناء التنشيط ينعكس اتجاه تدفق الماء لقفل محبس عدم الرجوع وضغط جسم الفوم. تتدفق المياه للامام وللخلف وذلك لضغط وترك الفوم بالتبادل. جسم الفوم يصبح عندئذ نظيفا بالغاز ومياه الغسيل ويعود للخدمة. الفوم القابل للانضغاط والمستخدم للالتحام استخدم فى صناعة البترول منذ عام 1981.



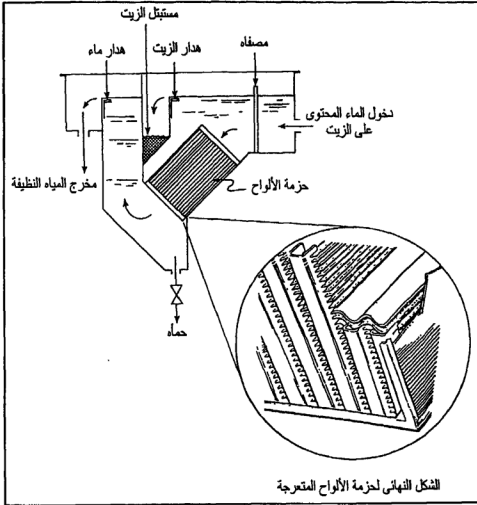
شكل (2/20) فصل الزيت عن الماء باستخدام البلاستيك المطاط (الغوم)

أجهزة الفصل بالمسار القصير : (Short Path Separators)

في حالة الثبات، الجسم المحجوز في الماء يميل إلى أن يرتفع أو أن يسقط بمعدل ثابت يسمى السرعة. الزمن اللازم للفصل يعتمد على طول المسار الذي يجب أن يسلكه الجسم ليصل إلى سطح الماء أو إلى قاع الوعاء. في أحواض الترسيب العادية متوسط عمق الماء لا يقل عن 1-2 متر. الجسم يقطر 100 ملليمكرون وكثافة 2.7 جرام/سم³ يحتاج إلى 3 ساعات ليرسب خلال عمق واحد متر من الماء.

أجهزة الفصل بالمسار القصير عبارة عن مصفوفة متجاورة ومتلاصقة من الألواح أو من الأنابيب ذات القطر الصغير والتي تتدفق المياه خلالها بدون اضطراب. خلال مساحات التدفق المحصورة هذه، فإن نقاط الزيت أو جسيمات الحماة لها مسافة قصيرة فقط (عادة 4-10 سم) لتطفو أو تسقط لتصل إلى سطح صلب حيث تتركز أجهزة الفصل بالألواح المائلة المتوازية تتوفر بتصميمات ومسببات مختلفة. العناصر الأساسية موضحة في الشكل (2'21) والتي توضح نظام العمل. الميزة الأساسية هي أنها توفر في مساحة صغيرة، وتدفق خلال 15-30 دقيقة نفس درجة الفصل التي

يتم الحصول عليها في حوض ترسيب ضخم في فترة زمنية 2 ساعة أو أكثر. وهي لا تزيل الزيت المستحلب إلا في حالة إضافة كيماويات إزالة الاستحلاب فوق التيار.



شكل (2/22) عناصر جهاز الفصل بالمسار القصير

الفصل بالطفو: (Separation By Flotation)

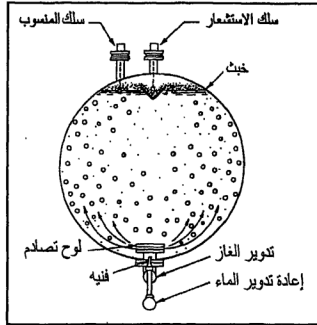
الفصل بالطفو هو من العمليات التي استخدمت في حقول البترول لتنظيف المياه المنتجة. مبدأ العمل يعتمد على زيادة القدرة على الطفو للزيوت والأجسام الصلبة المحتجزة بالالتصاق بفقااعات الغاز. فقاعات الغاز يتم توليدها بالآتي:

الغاز من المنطقة العليا للغرفة يتم امتصاصه (سحبه) إلى اسفل الى تجهيزه التشتت حيث تخلط في شكل فقاعات صغيرة في المياه القادمة. كيمائيات المعالجة التي اضيفت الى الماء المخلوط بالزيت فوق التيار لماكينه الطفو تنشط الطفو (الفصل) لمستحلب الزيت/الماء وكذلك التصاق فقاعات الغاز مع نقاط الزيت والأجسام الصلبه. الخليط الناتج من فقاعات الغاز، الزيت يطفو بسرعة إلى أعلا كل خليه كطبقة خبث يتم التركيز والتنشيط بواسطة عائق سطحي مثبت الذي يوجه طبقة الزيت الطافي فوق هدار تم ضبطه الى قناة استعادة المادة التي تم كشطها التي تأخذ الخارج من جميع الخلايا.

مخلفات الزيت يتم تجميعها باستمرار وصرفها، وجزء من الغاز الذي كرر يتم تدويره.

بعض الانشاءات الحقلية استخدمت الهواء كغاز للطفو. ولكن الان يستخدم الغاز الحقل. لخفض التآكل وتراكم البكتريا. استخدام الغاز الخالي من الهواء في ماكينة الطفو المعزولة جيدا يوفر ميزة التخلص من الاكسجين المذاب في المياه المعالجة.

حاليا يتوفر تصميم لنظام الطفو بدون اجزاء ميكانيكية متحركة يتم دخول الغاز بواسطة باثق كما هو موضح في الشكل (2/24).



شكل (2/24) خليه طفو الغاز بالدخول الاستاتيكي

يتم إنتاج فقاعات الطفو عند تصادم خليط الغاز الماء مع لوحة التصادم (Striker Plate) عند سرعة عالية. يتوفر حوض كشط قرب القمة للوعاء لسحب الخبث الزيتي. يستخدم عادة اربع خلايا على التوالي لتوفير معالجة للمرات المتعددة. بصرف النظر عن آلية انتاج الفقاعة المستخدمة، فإن كل تجهيزات الطفو معرضه لسوء الاداء وذلك في حالة دخول الماكينة تركيزات من حمأة الزيت. لذلك فإن الطفو يستخدم عادة كمعالجة نهائية للماسورة تحت التيار لمعدة الفصل الأولى كالموضح في الشكل ص (2/17)

عملية التحكم في ازالة الزيت: [Oil Removal process Control]

بصرف النظر على عملية ازالة الزيت المستخدمة، فإنه يجب توفر البيانات التي تساعد في تعيين ما إذا كانت المياه المعالجة خالية من الزيت المتبقى والمواد الصلبة الزيتية بما يكفي لتحقيق المتطلبات اما للتخلص السطحي اوالحقن تحت السطح. التخلص من المخلفات الزيتية ونظافة بئر الحقن:

Oily Waste Disposal And Injection Well Cleaning

كل الطرق المختلفة لفصل الزيت والمواد الزيتية الصلبة التي تم مناقشتها تنتج حجم ما من المخلفات المركزة نسبيا. الزيت الحر والمواد الصلبة المرتبطة به يمكن تحويلها الى حوض تخزين (Lease Stock Tanks) ثم تخفى في خط المواسير.

المحتوى العالي من الزيوت لمياه الغسيل العكسي من المرشحات أو اجهزة الالتحام والحماة التي تم فصلها من وحدات الطفو يجب التخلص منها. بعض الاماكن لحسن الحظ لها واحد أو أكثر من آبار التخلص (Disposal Wells) التي تقبل المياه عالية التركيز. آبار التخلص يمكن تكرار معالجتها (Fractured) للمحافظة على امكانية الحقن، إذا كان الموقع، سمك، جيولوجية التربة تسمح بذلك. ولكن، المخلفات ذات الاساس المائي (مياه الغسيل للعكسي، المياه ما بعد الطفو) عادة يتم تدويرها ثانيا الى النظام حيث تنتهي الى آبار الحقن الاولى للطفو اثناء فترة توقف البئر. وبالنسبة للبديل وهو الحرق الا انه مكلف لمعظم حقول البترول.

نظافة بئر الحقن تتم من أن آخر بحقن احجام معينة من حامض محتوى على تركيزات عالية من مادة النشاط السطحي (10-15% بالحجم) المذابة في مادة غروية (Micellar Surfactant Solvents) مثل (NL). قادرة على اذابة الزيوت الثقيلة والمواد

العضوية الأخرى وتذيب كثير من المواد المتبقية العادية مثل نواتج التآكل وجسيمات من قشور الكربونات .

بعد فترة نقع (12-24 ساعة)، فإن مادة الانسداد المذابة يتم طردها إلى الخارج من آبار الحقن باستئناف حقن المياه.

الكيماريات المذابة الغروية تستخدم حالياً بتركيزات أقل (5% من الحجم) للتنمية بالحامض لآبار الانتاج. فى حالة المياه العفنة لآبار الحقن، فإن زيادة التركيزات للاضافات (10-15% بالحجم) تساعد على زيادة الاذابة الكاملة لمواد الحمأة الزيتية و تزيد من الفترة الزمنية بين المعالجات. فى الواقع توجد شواهد ان برنامج النظافة المنتظم لبئر الحقن باستخدام الحامض/ مذيب مادة النشاط السطحي (Surfactant Solvent) يمكن ان تكون اكثر تكلفة عن الانشاءات والعمليات لمعالجة تجهيزات معالجة المياه السطحية مثل طفو الغاز. هذا حقيقى حيث لا توجد طريقة مناسبة للتخلص من المخلفات المركزة من معدات المعالجة السطحية.

الفقرس

المقدمة	3
---------------	---

الباب الأول

الحماية من التآكل لعقول إنتاج البترول والغاز

الفصل الأول : حدوث التآكل وعوامل تنشيطه	7
الفصل الثاني : أساسيات طرق الحماية من التآكل	39
الفصل الثالث : المثبطات الكيماوية	45
الفصل الرابع : الحماية الكاثودية	55
الفصل الخامس : التغطية للحماية والبلاستيكات	83
الفصل السادس : إزالة الغازات العدوانية (كيماوياً وميكانيكياً)	99
الفصل السابع : اختيار المواد، اعتبارات التصميم والتداول	109
الفصل الثامن : الطرق الخاصة بالحد من التآكل في عمليات إنتاج البترول	123
الفصل التاسع : التحكم في التآكل في مشروعات زيادة الإنتاج	153
الفصل العاشر : الكشف عن التآكل ورصده	163
ملاحق الباب الأول :	

الملحق (أ) : موجز مبسط لنظرية التآكل	183
الملحق (ب) : معلومات إضافية عن كيماويات مثبطات التآكل	193

الباب الثاني

تكنولوجيا المياه في إنتاج البترول والغاز

201	الفصل الأول : خواص المياه.....
231	الفصل الثاني : القشور المعدنية وتوافقيات المياه.....
255.....	الفصل الثالث : الميكروبيولوجي العملية.....
269.....	الفصل الرابع : نوعية المياه للحقن الجوفي.....
279	الفصل الخامس : إزالة المواد الصلبة العالقة والزيوت.....

لقد تناول هذا الكتاب بأسلوب علمي مبسط مشاكل التآكل والمياه في حقول إنتاج البترول والغاز. وقد تم معالجة هاتين المشكلتين معاً لسببين. أولهما أن كل التآكل الذي يحدث في معدات الإنتاج يكون أساساً في وجود الماء السائل. لذلك كان من الضروري بعض المعلومات عن خواص المياه وتفاعلاتها لمعرفة كيف وأين يحدث التآكل. رغم أن نظم صرف المياه ونظم حقن المياه لها مشاكل أخرى بالإضافة إلى التآكل، إلا أن العاملين القائمين على برنامج الحماية من التآكل تخب أن يتعاملوا مع مشاكل تداول المياه كذلك. ولهذا فإن هذا الإصدار الذي أعده المؤلف دليل على الخبرة العلمية والعملية في حقول آبار البترول والغاز. ولقد كان هذا هو الدافع إلى ترجمته لإثراء المكتبة العربية ولإفادة العاملين في حقول البترول والغاز وذلك لنُدرة الإصدارات في هذا المجال.

والله ولي التوفيق

الناشر

Bibliotheca Alexandrina



0624896

ISBN 977-287-642-6



9 789772 876426

دار الكتب العلمية للنشر والتوزيع

٥٠ شارع للشيخ ربحان - عابدين - القاهرة

٧٩٥٤٢٢٩

WWW.sbheg.com
e-mail: sbh@link.net